Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
H. v. FICKER · R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · K. HENKE
A. KÜHN · M. v. LAUE · H. MARTIUS · R. W. POHL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

41. JAHRGANG **HEFT 19** (ERSTES OKTOBERHEFT) **1954**

INHALT:

Seite

AUFSÄTZE.

Vorgänge in Supraleitern beim Übergang Normalleitung—Supraleitung. Von W. MEISSNER 437
Parakristalline Strukturen. Von R. HOSEMANN 440

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der thermischen Erregung gezeitenartiger Schwingungen der Erdatmosphäre. Von M. SIEBERT 446
Zum Mechanismus der elektrolytischen Überführung in festen intermetallischen Phasen. Von W. SEITH und H. WEVER . 447
Orientierungsbeziehungen und Wachstum bei der Rekristallisation von Aluminium. Von B. LIEBMANN 447
Ein grün verfärbbarer Amethyst. Von H. ROSE und J. LIETZ 448
Kristallchemische Ergebnisse an Phasen aus B-Elementen. Von K. SCHUBERT, E. DÖRRE und E. GÜNZEL 448
Untersuchungen über zwischenmolekulare Bindung durch intermolekulare Resonanzmesomerie. III. Optische und dielektrische Untersuchungen an der Molekelverbindung s-Trinitrobenzol-Hexamethylbenzol. Von G. BRIEGLEB und J. CZEKALLA 448
Synthese der β-Poly-DL-Asparaginsäure. Von V. BRUCKNER, T. VAJDA und J. KOVÁCS 449
Studies on the Reversible Inhibition of β-Amylase by Cyanide. Von A. K. GHOSH 450
Innermolekulare α-γ-Transpeptidierung von Glutamylpeptiden. Von J. KOVÁCS, K. MEDZIHRADSZKY und V. BRUCKNER . 450
Umwandlung des Dihydro-robinetins in das zugehörige Anthocyanidin. Von K. FREUDENBERG und D. G. ROUX 450
Abbau der Actinomycine zu Desamino-actinomycinen. Von H. BROCKMANN und B. FRANCK 451
Geomycin, ein neues, gegen gramnegative Bakterien wirksames Antibiotikum. Von H. BROCKMANN und H. MUSSO 451
Zur Photochemie der Chinone. Von G. O. SCHENCK und G. KOLTZENBURG 452
Zur Reaktion photochemisch angeregter Molekeln mit O_2. Von G. O. SCHENCK 452
Identification of Phenols by Circular Paper Chromatography. Von J. BARNABAS 453
Versuch zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden in Pherogrammen. Von P. H. LIST 454
Zur Konfiguration der Lupinen-Alkaloide. Umlagerung des Sparteins in α-Isospartein. Von F. GALINOVSKY und P. KNOTH 454
Die Resistenzentwicklung bei Meningokokken gegenüber Penicillin und Streptomycin und die Wirkung der Kombination dieser beiden Substanzen auf Meningokokken. Von W. GOETERS 455
Gewässerchemie und Vorgänge in den Böden im Amazonasgebiet. Von H. SIOLI 456
Modifikation der Diffusionskammer nach CONWAY. Von K. URICH 457
Untersuchungen über die Biogenese der Phenylalkylamine des Bensenginsters (*Sarothamnus scoparius*). Von P. CORREALE und E. CORTESE 457
Zur Struktur des Nucleolus. Von R. LETTRÉ und W. SIEBS . 458
Spektroskopische Untersuchungen der Cytochrome bei Hefekulturen mit verschiedener Anzahl NADI-positiver Zellen. Von E. BAUTZ und U. HAGEN 458
Über die Funktion der Arachnoidealzellgranulationen und ihre Beziehung zur Blut-Liquor-Schranke. Von G. VEITH und H. WAGNER 459
Verhalten der Nierenmitochondrien nach intravenöser Rohrzuckerinjektion bei Ratten. Von G. SIEBERT, K. TRAENCKNER und K. LANG 460

Psychologie der Weltanschauungen

Von **Karl Jaspers**, o. ö. Professor der Philosophie an der Universität Basel. Vierte, unveränderte Auflage. XIX, 486 Seiten Gr.-8°. Ganzleinen DM 29.80

Inhaltsübersicht: Einleitung. 1. Was eine Psychologie der Weltanschauungen sei. 2. Quellen einer Weltanschauungspsychologie. 3. Systematische Grundgedanken. 4. Disposition. — **I. Die Einstellungen.** A. Gegenständliche Einstellungen: Aktive Einstellung. Kontemplative Einstellung. Mystische Einstellung. B. Selbstreflektierte Einstellungen: Kontemplative Selbstreflexion. Aktive Selbstreflexion. Reflexive und unmittelbare Einstellung; der Augenblick. C. Die enthusiastische Einstellung. — **II. Weltbilder.** Einleitung. A. Das sinnlich-räumliche Weltbild. B. Das seelisch-kulturelle Weltbild. C. Das metaphysische Weltbild: Der Ort des metaphysischen Weltbildes als eines einzelnen Ganzen im Ganzen der Weltbilder. Die inhaltlichen Typen. Typen des philosophischen Denkens. — **III. Das Leben des Geistes.** Einleitung. 1. Die Wertungen und Werttafeln. 2. Die Grenzsituationen. 3. Der lebendige Prozeß. 4. Die Struktur der Geistestypen. A. Skeptizismus und Nihilismus: Stadien und Formen der nihilistischen Bewegung. Der absolute Nihilismus in Psychosen. B. Der Halt im Begrenzten: Die Gehäuse. C. Der Halt im Unendlichen: Der Geist zwischen Gegensätzen. Der Geist nach der Art seiner wesentlichen Realität. Die Polarität des Mystischen: Der Weg der Mystik und der Weg der Idee. — **Anhang.** Kants Ideenlehre.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthde*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau". Begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, (seit 1948) Organ der Max-Planck-Gesellschaft.

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung, in den Westzonen auch jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20 %. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalsschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 24 92 51) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Vertriebs-Vertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N.W. 1

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zeitschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel.: 47 17.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Siebenstellige Tafeln der elementaren transzendenten Funktionen

Von Dr. Friedrich Lösch, Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart. VIII, 335 Seiten 4⁰. 1954.
Ganzleinen DM 49.80

Inhaltsverzeichnis: Einleitung. — Tafel I. Neunstellige Werte der elementaren transzendenten Funktionen für $x = 0\,(0{,}0001)\,0{,}1$. — Tafel II. Siebenstellige Werte der elementaren transzendenten Funktionen für $x = 0{,}1\,(0{,}0005)\,3{,}15$; $x = 3\,(0{,}01)\,10$; $x = 10\,(0{,}1)\,20$; Werte von $\operatorname{tg} x$ für $x \approx \frac{\pi}{2}$; Werte von $\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Tg}\,x$ und $\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Ctg}\,x$ für $x \approx 1$. — Tafel III. Siebenstellige Werte elementarer Funktionen für $x = 0\,(1)\,100$. — Tafel IV. Zwölfstellige Werte von $\frac{\pi}{2}\,n$ für $n = 0\,(1)\,100$. — Tafel V. Siebenstellige Werte der Funktionen $\sin\frac{\pi}{2}x$, $\cos\frac{\pi}{2}x$ für $x = 0\,(0{,}001)\,0{,}5$. — Tafel VI. Siebenstellige Werte der Funktionen $e^{\frac{\pi}{2}x}$, $e^{-\frac{\pi}{2}x}$, $\mathfrak{Sin}\frac{\pi}{2}x$, $\mathfrak{Cof}\frac{\pi}{2}x$ für $x = 0\,(0{,}01)\,2$. — Tafel VII. Siebenstellige Werte der Funktionen $e^{\frac{\pi x}{180}}$, $e^{-\frac{\pi x}{180}}$, $\mathfrak{Sin}\frac{\pi x}{180}$, $\mathfrak{Cof}\frac{\pi x}{180}$ für $x = 0\,(1)\,180$. — Tafel VIII. Umwandlung von Bogenmaß (x) in Gradmaß (φ). — Tafel IX. Umwandlung von Gradmaß (φ) in Bogenmaß (x). — Tafel X. Einige oft gebrauchte Zahlenwerte.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

41. Jahrgang Heft 19 (Erstes Oktoberheft) 1954

Vorgänge in Supraleitern beim Übergang Normalleitung—Supraleitung*).

Von W. MEISSNER, München.

Beim Eintritt der Supraleitung, der praktisch nie ganz plötzlich, sondern immer in einem gewissen kleinen Gebiet sinkender Temperatur oder sinkenden Magnetfeldes erfolgt, treten bekanntlich zwei Effekte auf: 1. Der elektrische Widerstand, ermittelt aus der Spannung zwischen zwei Punkten des Supraleiters und dem Strom, der durch den Supraleiter fließt, sinkt völlig auf Null [*1*]. Ein analoger Vorgang — Auftreten des Widerstandes — erfolgt bei steigender Temperatur. 2. Der magnetische Fluß durch den Supraleiter, hervorgerufen etwa durch ein äußeres, der Achse des beispielsweise zylindrischen, massiven Supraleiters paralleles Magnetfeld, sinkt bei fallender Temperatur oder schwächer werdender magnetischer Feldstärke nahezu auf Null ab. Nur in einer etwa 10^{-5} cm dicken Oberflächenschicht ist bei völliger Supraleitung noch ein merkliches Magnetfeld vorhanden. Dem entspricht auch, daß ein elektrischer Volumstrom, der den Supraleiter oberhalb des Sprungpunktes durchfließt und der ja auch in seinem Inneren ein bis zu seiner Oberfläche ansteigendes Magnetfeld erzeugt, bei sinkender Temperatur zu einem sehr dünnen Oberflächenstrom wird [*2*], [*3*]. Analoge Vorgänge, Wiederauftreten des magnetischen Flusses und des Volumstromes, zeigen sich bei Wiederanstieg der Temperatur oder der magnetischen Feldstärke.

Ist nicht nur ein Magnetfeld vorhanden, sondern gleichzeitig auch ein nicht zu schwacher elektrischer Strom parallel zur Magnetfeldrichtung und Achse des Supraleiters, so sinkt der magnetische Fluß im Übergangsgebiet bei geeigneten Werten von Strom und Magnetfeld nicht kontinuierlich ab, sondern steigt zunächst beträchtlich an, unter Umständen auf den zehnfachen Wert, um erst dann ziemlich rasch abzusinken [*4*] bis [*10*]. Dieser sog. „paramagnetische Effekt" hat eine verhältnismäßig einfache Erklärung gefunden [*8*]: In einem zylindrischen Leiter erzeugt der parallel zur Achse fließende Strom ein zirkulares Magnetfeld, d.h., die magnetischen Kraftlinien verlaufen auf Kreisen konzentrisch zur Achse, in Ebenen senkrecht zu ihr. Ist außerdem ein axial gerichtetes Magnetfeld vorhanden, so entsteht aus beiden Magnetfeldern zusammen ein resultierendes, schraubenförmiges Magnetfeld, dessen Kraftlinien Schraubenlinien auf zur Zylinderachse koaxialen Zylinderflächen sind. Nun bilden sich, wie viele frühere Versuche, aber gerade auch die neuen, im folgenden noch zu beschreibenden Versuche ergaben, bei Eintritt der Supraleitung zunächst einzelne kleine supraleitende Bereiche aus, die durch nicht supraleitende Gebiete voneinander getrennt sind. Solche Bereiche müssen sich, wie zuerst VON LAUE [*11*] auf Grund der LONDON-LAUEschen phänomenologischen Theorie der Supraleitung zeigte, mit ihrer größeren Achse in der Richtung eines vorhandenen Magnetfeldes ausbilden, in unserem Falle also in der Richtung des schraubenförmigen Magnetfeldes. Auch der Strom wird dann auf Schraubenlinien verlaufen, da er auf ihnen den geringsten Widerstand findet, nämlich nur den Widerstand des Normalleiters zwischen den Enden der in Richtung ihrer größten Ausdehnung auf Schraubenlinien liegenden supraleitenden Teilchen. Das magnetische Feld des Stromes hat nunmehr also eine parallel zur Zylinderachse liegende Komponente, die sich zu der Feldstärke des außer dem Strom vorhandenen, parallel zur Zylinderachse gerichteten Magnetfeldes addiert. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß dabei unabhängig von der Stromrichtung immer eine Verstärkung des magnetischen Flusses auftritt, da ja der zirkulare Strom durch das äußere axiale Magnetfeld in der positiven Richtung des letzteren schraubenförmig ausgezogen wird, unabhängig von seiner Richtung. Daß diese Erklärung richtig ist, zeigen besonders folgende Versuchsergebnisse [*8*]. a) Stellt man die Experimente nicht mit einem massiven, sondern mit einem Hohlzylinder an, so wird auch der Fluß im Inneren des Hohlzylinders verstärkt. Danach kann es sich nicht um einen wahren paramagnetischen Effekt handeln, d.h. um zunehmende Volummagnetisierung im Inneren des Zylinders oder Hohlzylinders, sondern die Flußverstärkung muß durch einen Strom hervorgerufen sein. b) Teilt man einen Vollzylinder durch einen axialen ebenen Schnitt in zwei Hälften und isoliert sie durch ein sehr dünnes Glimmerblatt voneinander, so tritt der paramagnetische Effekt nicht auf. Dies muß so sein, wenn er durch schraubenförmigen Verlauf des Stromes entsteht, da ein solcher Verlauf ja durch das Glimmerblatt verhindert wird.

Aber noch ungeklärt ist eine mathematische Beziehung, die aus den Versuchen für das Auftreten des paramagnetischen Effektes abgeleitet werden konnte: Ist I_0 der Mindeststrom für das Auftreten der Flußverstärkung, I_g ein Grenzwert desselben, d der Durchmesser des Supraleiters, H die Feldstärke des äußeren, axial gerichteten Magnetfeldes und γ eine Konstante, so ist $I_0 = I_g + \gamma H d$.

Damit man also bei bestimmtem Zylinderdurchmesser d Flußverstärkung erhält, muß die Stromstärke I_0 um so größer sein, je größer H ist. Die Konstante γ scheint für Supraleiter nahe gleicher Ordnungszahl nahezu denselben Wert zu haben, und I_g hat für die untersuchten Supraleiter Indium, Zinn, Quecksilber und Thallium Werte, die etwa ein Vielfaches von 0,6 Amp sind. Gerade diese merkwürdigen Ergebnisse lassen es lohnend erscheinen, die Messungen über die Flußverstärkung noch weiter fortzusetzen. Aber auch in anderer Beziehung sind sie wichtig, wie gerade neue Versuche, die Verfasser zusammen mit Herrn DOLL durchführte, zeigten[1]). Vorweg muß dazu folgendes bemerkt werden:

Vor Auffindung des magnetischen Verdrängungseffekts im Jahre 1933 wurde der Eintritt der

*) MAX VON LAUE zu seinem 75. Geburtstag am 9. Oktober 1954 gewidmet.

[1]) Ausführliche Veröffentlichung erscheint in der Z. Physik.

Supraleitung stets aus dem Verschwinden des Widerstandes erschlossen. Dabei ist eine gewisse Gefahr der Täuschung vorhanden, da beim Verschwinden der Spannung an den Enden des Supraleiters nur ein einzelner dünner supraleitender Faden zu bestehen braucht, der unter Umständen durch eine Verunreinigung der Probe mit einem anderen Supraleiter gebildet werden kann. Dagegen beweist das Nullwerden des magnetischen Flusses eindeutig, daß die ganze Probe supraleitend geworden ist. Auch kann man nach der magnetischen Methode feststellen, wann eine Probe in Pulverform supraleitend wird. In manchen Fällen ist es wertvoll, beide Methoden gleichzeitig anzuwenden.

Weiter kommt es für die Art der auftretenden Erscheinungen sehr auf die Meßmethode an. Zur Verfolgung des Widerstandes im Übergangsgebiet verwendete man meistens einen Kompensationsapparat

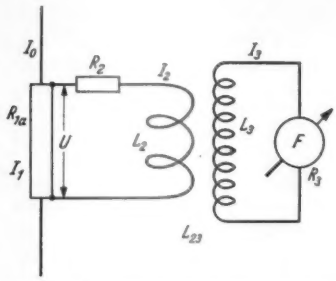


Fig. 1. Experimentelle Anordnung zur fluxmetrischen Aufnahme der Widerstandsänderung des Indiumeinkristalles.

und nahm einzelne Werte des Widerstandes bei konstantgehaltener Temperatur auf, wobei man zur Eliminierung von Thermokräften den Strom kommutierte und die beiden erhaltenen Widerstandswerte mittelte. Dabei ergab sich bei steigender und fallender Temperatur dieselbe Kurve für den Widerstand als Funktion der Temperatur. Wenn man aber den Strom nicht kommutiert und den Widerstand ohne Änderung der Kompensatorstellung aus Galvanometerausschlägen ermittelt (wobei die Genauigkeit allerdings nicht sehr groß ist), so erhält man auch bei Kompensation des Erdfeldes eine andere Kurve bei fallender Temperatur als bei steigender, also eine Hysteresisschleife. Bei stärkeren Magnetfeldern wird der Hystereseeffekt stärker und auch schon bei Stromkommutierung bemerkbar. Die Änderung des magnetischen Flusses wurde meistens ballistisch gemessen, wobei der das Magnetfeld erzeugende Strom kommutiert werden muß. Dies kann man vermeiden, wenn man zur Flußmessung eine Prüfspule von dem Supraleiter schnell herunterzieht oder den Supraleiter aus der Prüfspule hinaus [8], [9]. Dasselbe erreicht man, wenn man die Flußänderung nicht mit einem ballistischen Galvanometer, sondern mit einem Fluxmeter bestimmt, wobei der Magnetfeldstrom ebenfalls nicht kommutiert wird. Es wird vielmehr nur bei konstantem Magnetfeld die Temperatur langsam verändert oder bei konstanter Temperatur der Magnetfeldstrom langsam verändert. Die Ausschläge des Fluxmeters, als welches man zur Erzielung genügender Genauigkeit ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer verwenden kann, lassen sich dabei photographisch registrieren. Schwierig aber ist die photographische Registrierung des schnellen Widerstandsabfalles, wenn der Restwiderstand vor Beginn des Abfalles schon, wie bei dicken Proben, sehr klein ist. Diese Schwierigkeit wurde auf folgende Weise überwunden: Es wurde nicht die Spannung an den Enden des Supraleiters oszillographisch aufgenommen, sondern mit einer besonderen Anordnung durch die Widerstandsänderung eine Flußänderung herbeigeführt (Fig. 1). Zu dem im vorliegenden Falle untersuchten Indiumeinkristall mit dem Widerstand $R_{1a} = 3 \cdot 10^{-7}\,\Omega$ vor Beginn des Abfalls ist parallel geschaltet ein im Übergangsgebiet konstant bleibender Kupferwiderstand $R_2 = 6 \cdot 10^{-6}\,\Omega$ in Serie mit einer Selbstinduktionsspule L_2 aus einem bei den Versuchen stets supraleitend bleibenden Bleiwismutdraht. Sinkt der Widerstand R_1 bis auf Null, so sinkt auch der Strom I_2 durch L_2 auf Null ab. Durch jede eventuell stufenweise erfolgende Änderung von R_1 und infolgedessen von I_2 wird wegen der Gegeninduktivität L_{23} in der Selbstinduktionsspule L_3 im Meßkreis mit Fluxmeter F ein Spannungsstoß induziert,

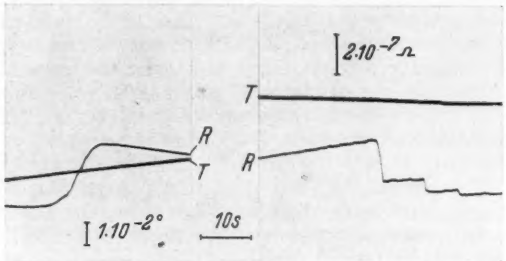


Fig. 2. Registrierung des Widerstandes R allein bei steigender und fallender Temperatur T. Stromstärke 4 Amp.

der eine Änderung des Fluxmeterausschlages α bewirkt. Da im vorliegenden Falle I_2 höchstens $^1/_{20}$ von I_0 ist, wird in erster, meist ausreichender Näherung $\Delta R_1 = \Delta I_2 \cdot R_1/I_0 = A\,\Delta\alpha$. ($A$ = constans). In ähnlicher Weise, also ebenfalls durch eine Induktionsspule und Fluxmeter wurde auch die Änderung des magnetischen Flusses durch den Supraleiter registriert. Als Fluxmeter wurde in beiden Fällen ein SIEMENSsches Supergalvanometer benutzt. Die Einstellzeit desselben beträgt bei der vorliegenden Dämpfung nach einem ganz kurzen Induktionsstoß 0,06 sec. Das gesamte Auflösungsvermögen der Anordnung hängt außerdem vom OHMschen Widerstand und der Selbstinduktion der Meßkreise ab (im Falle der Fig. 1 von R_2, R_3, L_2, L_{23} und L_3). Es gelang, bei der Widerstandsmessung eine Einstellzeit von etwa 0,4 sec, bei der Flußmessung von 0,06 sec zu erzielen. Bei der Widerstandsregistrierung wurden also nur Änderungen, die langsamer als in 0,4 sec erfolgten, richtig wiedergegeben. Bei genügend langsamer Temperaturänderung ergibt dies aber schon weitgehende Auflösung.

Die Temperaturänderung wurde aus der Änderung der Anzeige eines Dampfdruckthermometers gewonnen, wobei die Änderung des Widerstandes eines in die Quecksilbersäule des Thermometers eintauchenden Platindrahtes registriert wurde. Das Dampfdruckthermometer war als Differentialthermometer ausgebildet. Zur Widerstandsregistrierung genügte dabei die Verwendung einer Schleife eines Siemens-Oszillographen.

Von den vielen aufgenommenen Oszillogrammen seien einige hier wiedergegeben, die an einem massiven zylindrischen Indium-Einkristall von 50 mm Länge und 4,5 mm Durchmesser aufgenommen wurden. Man ersieht aus Fig. 2, daß der Widerstandsanstieg im

Übergangsgebiet ziemlich kontinuierlich erfolgt, der Widerstandsabfall aber in einzelnen Sprüngen. Daß die Widerstandskurven vor und nach dem Übergangsgebiet nicht parallel zueinander und zur Zeitachse verlaufen, liegt an einem Nullpunktsgang des Fluxmeters, der bei quantitativer Auswertung berücksichtigt werden kann. Die Form der Kurve von Fig. 2 war völlig reproduzierbar, auch in ihren Einzelheiten, wie eine Aufnahme mit ähnlichem Temperaturgang einige Zeit später ergab.

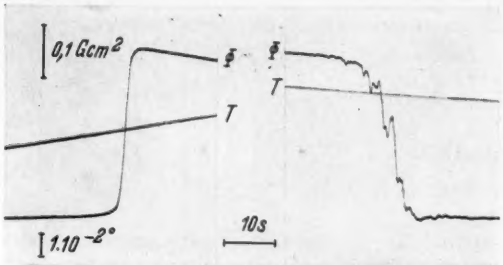


Fig. 3. Registrierung des magnetischen Flusses Φ in Gauß · cm² allein bei steigender und fallender Temperatur T. Magnetische Feldstärke 2 Oe.

In entsprechender Weise sieht man aus Fig. 3, daß der Flußanstieg im Übergangsgebiet sehr kontinuierlich erfolgt, sein Abfall aber in einzelnen unregelmäßigen Sprüngen, wobei sogar mehrfach ein kleiner Wiederanstieg erfolgt. Daß ein Unterschied zwischen

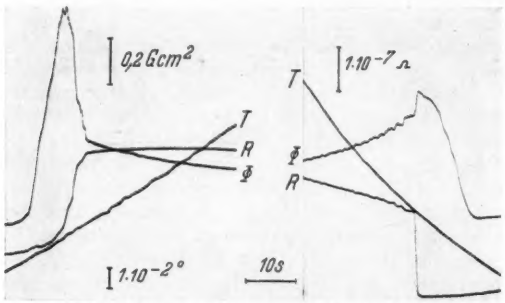


Fig. 4. Gleichzeitige Registrierung von Widerstand R und Fluß Φ bei steigender und fallender Temperatur. Stromstärke 10 Amp, magnetische Feldstärke 1 Oe.

Abfall und Anstieg bestehen muß, hat schon FABER [12] betont.

Aus Fig. 4 ersieht man weiter den oben behandelten sog. paramagnetischen Effekt bei gleichzeitigem Vorhandensein von Strom und Magnetfeld. Im Übergangsgebiet hat der Fluß Φ dort, wo der Widerstand schon ansteigt, ein hohes Maximum und fällt dann steil ab. Widerstand und Fluß ändern sich dann noch von derselben Temperatur an langsam, bevor die Werte des normalleitenden Zustandes erreicht werden. Bei fallender Temperatur sind wieder die bei Widerstand und Fluß charakteristischen einzelnen Sprünge vorhanden. Immer wenn R sinkt, steigt Φ. Das trifft auch bei den kleinen Änderungen zu: Die Änderungen von Φ und R verlaufen völlig synchron. Fig. 5 zeigt den synchronen Verlauf von R und Φ noch deutlicher, weil bei dieser Aufnahme die Temperaturänderung noch langsamer war. Es treten hier auch statt eines einzelnen Maximums drei Maxima des Flusses auf. In Fig. 4 sind schon zwei Maxima zu erkennen.

Fig. 6 bezieht sich auf einen Indium-Einkristall, der die gleichen Abmessungen wie der bei den vorhergehenden Oszillogrammen benutzte hatte, der jedoch durch ein Glimmerblatt in zwei Halbzylinder unterteilt war. Man sieht, daß hierbei, entsprechend dem oben Dargelegten, der paramagnetische Effekt nicht auftritt. Es entsteht keine Verstärkung des Flusses Φ. Auch in Fig. 6 sieht man wieder, daß R und Φ bei steigender Temperatur sich kontinuierlich ändern, bei fallender Temperatur aber in einzelnen Sprüngen. Die

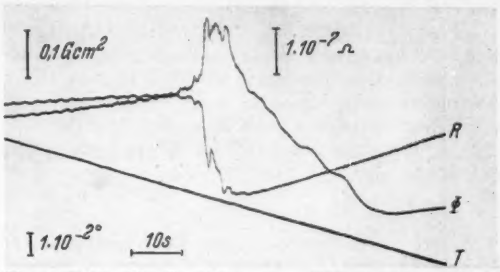


Fig. 5. Gleichzeitige Registrierung von Widerstand R und Fluß Φ bei langsam fallender Temperatur. Stromstärke 7 Amp, magnetische Feldstärke 2 Oe.

kleineren Änderungen und Sprünge gibt die Registrierkurve 6 nicht wieder, erstens weil für R das Auflösungsvermögen noch nicht hoch genug gemacht worden war, zweitens weil die Strichbreite der Kurven noch zu groß war.

Überblickt man die wiedergegebenen Registrierkurven und die vielen anderen von uns aufgenomme-

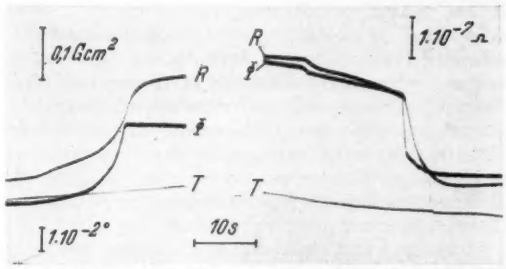


Fig. 6. Gleichzeitige Registrierung von Widerstand R und Fluß Φ für einen durch ein Glimmerblatt in zwei Halbzylinder geteilten Indium-Einkristall bei steigender und fallender Temperatur. Stromstärke 5 Amp, magnetische Feldstärke 1 Oe.

nen, so kann man zusammenfassend sicher folgendes sagen:

Es bilden sich im Übergangsgebiet bei fallender Temperatur zunächst einzelne kleine supraleitende Bereiche aus, die sich allmählich zusammenschließen. Dieselben Vorgänge, die das Verschwinden des Widerstandes herbeiführen, rufen auch die Veränderung des magnetischen Flusses hervor, da die Einzelheiten beider Vorgänge völlig synchron verlaufen. Da das Flußmaximum beim paramagnetischen Effekt auch bei steigender Temperatur etwa dieselbe Größe wie bei fallender hat, muß der supraleitende Bereich auch bei steigender Temperatur wieder in einzelne kleine, voneinander getrennte Bereiche zerfallen, obwohl der Wiederanstieg von Fluß und Widerstand kontinuierlicher erfolgt als der Abfall. Immerhin sind auch beim Anstieg kleine unregelmäßige Veränderungen deutlich zu erkennen.

Wichtig ist auch folgendes: Bei steigender Temperatur tritt beim ersten Auftreten von Φ auch ein

kleiner, deutlich erkennbarer Widerstand R auf, was alle Diagramme zeigen, bei fallender Temperatur wird der Widerstand R null, erheblich vor dem völligen Nullwerden des Flusses Φ.

Es sei betont, daß insbesondere die charakteristischen Unterschiede zwischen den Kurvenformen bei steigender und bei fallender Temperatur erst durch unsere fluxmetrischen, gleichzeitigen Aufnahmen von Widerstand und Fluß deutlich wurden.

Literatur.

[1] KAMERLINGH-ONNES, H.: Comm. Leiden **1911**, 122b u. 124c. — [2] MEISSNER, W., u. R. OCHSENFELD: Naturwiss. **21**, 787 (1933). — [3] MEISSNER, W., u. F. HEIDENREICH: Physik. Z. **37**, 449 (1936). — [4] STEINER, K., u. H. SCHOENECK: Physik. Z. **44**, 346 (1943). — [5] STEINER, K.: Z. Naturforsch. **4a**, 271 (1949). — [6] MEISSNER, W., F. SCHMEISSNER u. H. MEISSNER: Z. Physik **130**, 521 (1951). — [7] MEISSNER, W., F. SCHMEISSNER u. H. MEISSNER: Z. Physik **130**, 529 (1951). — [8] MEISSNER, W., F. SCHMEISSNER u. H. MEISSNER: Z. Physik **132**, 529 (1952). — [9] MENDELSSOHN, K., G. SQUIRE and TOM S. TEASDALE: Physic. Rev. **87**, 589 (1952). — [10] TEASDALE, TOM S., and H. E. RORSCHACH jr.: Physic. Rev. **90**, 709 (1953). — [11] LAUE, M. v.: Theorie der Supraleitung, S. 119. Berlin 1947. — [12] FABER, R.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **219**, 75 (1953) insbesondere S. 76.

Kommission für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Herrsching i. Obb.

Eingegangen am 13. August 1954.

Parakristalline Strukturen*).

Von ROLF HOSEMANN, Berlin-Dahlem.

Durch die Entdeckung der Röntgenstrahlinterferenzen an Kristallen durch M. v. LAUE, W. FRIEDRICH und P. KNIPPING [1] im Jahre 1912 wurden die Grundlagen für eine Methode geschaffen, mittels derer die Struktur der Materie in atomaren Dimensionen erforscht werden kann. Nach unseren heutigen Kenntnissen stellen derartige Interferenzbeobachtungen — zu ihnen gesellten sich später die Elektronen-, Protonen- und Neutroneninterferenzen — die einzige Untersuchungsmethode dar, die direkte Ergebnisse liefert. Das Gewicht ihrer Bedeutung voll zu ermessen, stößt nur deshalb auf gewisse Schwierigkeiten, weil zur quantitativen Auswertung der „Streudiagramme" gewisse mathematische Operationen Verwendung finden müssen, die nicht allgemein genug bekannt waren und auch heute noch manche bedeutungsvolle Erweiterung und Vertiefung erfahren. Diejenigen aber, die sich routinemäßig mit derartigen Strukturanalysen beschäftigen, sind oftmals mehr an den speziellen Ergebnissen für ein spezielles Präparat als an den mathematischen Problemen der Interferenztheorie interessiert.

Hieraus ergibt sich der bemerkenswerte Sachverhalt, daß in den auf die LAUEsche Entdeckung folgenden Jahren wohl unzählige Strukturen nach gewissen Methoden entschlüsselt worden sind, diese Methoden selbst aber im wesentlichen auf einem Stand blieben, den sie bereits einige Jahre nach der LAUEschen Entdeckung erreicht hatten.

Ein derartiges Beispiel — es lassen sich noch mehrere andere anführen — stellt der bis heute strukturell ungeklärte Trialismus „kristallin"-„flüssig"-„amorph" dar. Die ersten grundlegenden Publikationen von v. LAUE [2], BRAGG [3] und EWALD [4] hatten bereits die wesentlichen strukturellen Kennzeichen eines kristallinen Stoffes mathematisch präzisiert: Jede Kristallgitterzelle enthält dieselbe Anordnung von Atomen, alle Kristallgitterzellen sind gleichgroß, das Röntgenbild weist lauter gleichgeformte Kristallreflexe in gewissen, dreidimensional idealperiodischen Lagen auf, aus deren Integralintensitäten sich bei Kenntnis der Phase der Streuamplitude die gesuchte Elektronendichteverteilung des Kristalls in Form einer FOURIER-Reihe berechnen läßt.

Die Röntgeninterferenzen an Gasen und Dämpfen dagegen liefern nach den grundlegenden Arbeiten von DEBYE [5] und EHRENFEST [6] direkt die Elektronendichteverteilung einer einzelnen Molekel. Die interferierende Wechselwirkung der von den einzelnen Molekeln erzeugten Teilstreuintensitäten konnte in summa vernachlässigt werden. Später zeigten GUINIER [7] und HOSEMANN [8], daß eine derartige interferenzfreie Superposition de facto auch für die Teilstreuintensitäten kolloider Partikeln in beliebig dicht gepackten Systemen verwirklicht ist, sobald diese eine sog. kontinuierliche Kleinwinkelstreuung verursachen.

Größere Schwierigkeiten boten die Interferenzen von Flüssigkeiten, deren Studium sich DEBYE [9] und SCHERRER [10] schon 1915 zuwandten. Erst durch die Arbeiten von ZERNICKE-PRINS [14] und DEBYE-MENKE [11] wurde für einfach gebaute Flüssigkeiten, wie flüssiges Quecksilber, eine einigermaßen befriedigende Interferenztheorie gegeben. Man spricht heute von einem „Typ der Flüssigkeitsdiagramme" derart, daß sie „geringe Intensität" bei „kleinen Ablenkungswinkeln, Maxima und Minima bei größeren" Streuwinkeln zeigen (vgl. hierzu M. v. LAUE [12]), während im Gegensatz dazu Gase eine bei genügend kleinen Streuwinkeln monoton mit abnehmendem Streuwinkel ansteigende Streuintensität zeigen. Dieser Trialismus der Röntgendiagramme der drei Prototypen „Kristall", „Flüssigkeit" und „Gas" bzw. „amorpher Festkörper" kennzeichnet bis heute alle über diesen Gegenstand publizierten Untersuchungen.

Nun weiß man aber, daß es in der Natur außerordentlich viele Stoffe gibt, die sich allein schon in ihrem physiko-chemischen Verhalten nicht so einfach in diese drei Prototypen einreihen lassen. Dasselbe gilt auch für ihr Interferenzbild. Um es quantitativ zu fassen, bedarf es freilich gewisser Anstrengungen, dies um so mehr, als schon die Interferenztheorien der genannten drei Prototypen einen gewissen mathematischen Aufwand erfordern. Die Aufgabe zu lösen, ist nicht hoffnungslos. Denn einerseits hat EWALD [13] in einer 1940 erschienenen, allzu wenig bekannten Arbeit die geometrische Interferenztheorie der Kristalle mittels gewisser Faltungsintegrale auf die all-

*) Vortrag, gehalten auf der Physikertagung in Innsbruck im Oktober 1953.

Herrn Professor Dr. MAX VON LAUE zur Vollendung seines 75. Lebensjahres am 9. Oktober 1954 in Verehrung und Dankbarkeit gewidmet.

gemeingültigste und mathematisch einfachste Form gebracht. Andererseits haben ZERNICKE und PRINS [*14*] und J. J. HERMANS [*15*] eindimensionale Modelle von Flüssigkeitsstrukturen berechnet, die sich gleichfalls auf Faltungsintegrale[1]) zurückführen ließen [*16*].

Es war nun kein weiter Weg mehr, die Prototypen „Kristall" und „Flüssigkeit" als entartete Sonderfälle eines sog. „idealen Parakristalls" darzustellen [*17*] und die Prototypen „einfachgebaute Flüssigkeit" und „Gas" bzw. „amorpher Festkörper" in einem Ansatz,

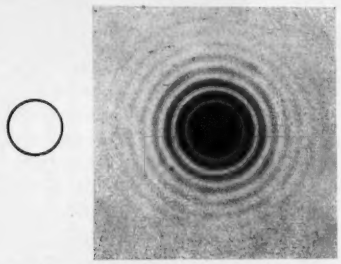


Fig. 1. Kreisförmige Gestaltfunktion und ihr Beugungsbild.

demjenigen des sog. „polydispersen Haufwerkes", zu vereinen [*18*]. Diese beiden neuen Interferenztheorien aber werden einander durch den Begriff des Gitters und Übergitters bzw. Makrogitters zugeordnet [*19*], [*20*], [*21*]. Es zeigt sich dabei, in welch subtiler Weise das Röntgendiagramm auf die statistischen Struktur-

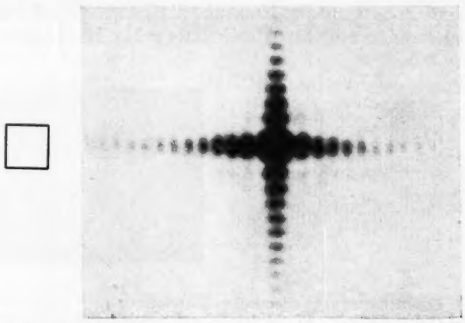


Fig. 2. Quadratische Gestaltfunktion und ihr Beugungsbild.

parameter der parakristallinen Raumgitter und ihrer Überstrukturen reagiert und auf welch durchsichtige Weise man umgekehrt aus dem experimentell erhaltenen Röntgendiagramm diese Strukturparameter berechnen kann [*19*], [*20*], [*21*].

Die weiteren Überlegungen zeigten, daß sich der mathematische Gehalt dieser neuen Interferenztheorien in einfacher Weise an zweidimensionalen Schwarz-Weiß-Strukturen lichtoptisch darstellen und nachbilden läßt. Ein derartiges Vorgehen hat nichts mit den üblichen tastenden Auswerteverfahren nach „trial and error" zu tun, sondern dient den folgenden drei Aufgaben:

1. Einfache und übersichtliche Veranschaulichung der durch die neuen Theorien gegebenen neuartigen und vielgestaltigen Zusammenhänge.

2. Quantitative Nachprüfung dieser Interferenztheorien auf induktive Weise.

3. Gewinnung von möglichst einfachen allgemeingültigen Auswertungsverfahren für dreidimensionale parakristalline Strukturen und ihre Streudiagramme.

Dem ersten dieser drei Ziele soll die vorliegende Arbeit dienen. Die folgenden Modelle und ihre Beugungsbilder sind von den Herren cand. phys. R. BONART, D. JOERCHEL, F. MOTZKUS und G. SCHOKNECHT im Fritz-Haber-Institut in Berlin-Dahlem hergestellt worden.

Es wurden dazu die interessierenden Modelle als Tuschzeichnungen oder als Silhouetten in großem Maßstab hergestellt und stark verkleinert auf feinstkörnige Spezialplatten photographiert mit Außenmaßen von etwa 10 mm × 10 mm. Dann wurden sie

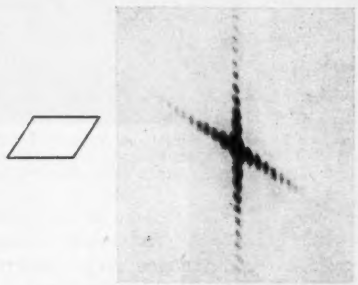


Fig. 3. Prismatische Gestaltfunktion und ihr Beugungsbild.

zwischen zwei gut korrigierte Linsen großer Brennweite gestellt. In der Brennebene der Kollimatorlinse war eine Lochblende variablen Durchmessers, in der Brennebene der Bildlinse eine Photoplatte angebracht. Eine Niederdruck-Quecksilberlampe mit vorgeschalteten Filtern lieferte streng monochromatisches Licht (grüne Hg-Linie).

Fig. 1 zeigt als Modell ein kreisförmiges Loch und sein FRAUNHOFERsches Beugungsbild, das bekanntlich durch eine BESSEL-Funktion erster Ordnung darstellbar ist. Man sieht bei der gewählten Expositionszeit neben dem stark exponierten Beugungshauptmaximum etwa neun Nebenmaxima in Form konzentrischer Kreise. Fig. 2 zeigt ein Quadrat und sein Beugungsbild. Hier sind, wie bekannt, die Beugungsnebenmaxima in Richtung der Seitenkanten des Quadrates besonders intensiv, während von den im übrigen Feld liegenden Nebenmaximis bei der gewählten Expositionszeit nur noch einige zu erkennen sind. Fig. 3 stellt ein Parallelogramm und sein Beugungsbild dar. In bekannter Weise ist die räumliche Ausdehnung des Beugungshauptmaximums stets „reziprok" zu der entsprechenden Linearausdehnung der benutzten Öffnung. Alle Modelle der Fig. 1 bis 3 stellen nach EWALD [*13*] „Gestaltfunktionen" und ihre Beugungsbilder „Gestaltfaktoren" dar.

Fig. 4 zeigt als Modell ein aus 18 × 18 „Atomen" hergestelltes zweidimensionales Kristallgitter, ein sog. „Kreuzgitter". In jeder Gitterzelle befindet sich nur ein Atom, das eine durch Fig. 1 gegebene Gestalt hat, während das Gitter selbst eine Gestalt hat, die sich durch Affin-Transformation aus Fig. 2 oder 3 gewinnen läßt. Das Beugungsbild zeigt alle bereits oben

[1]) Das Faltungsprodukt (Symbol $\frown$) der Funktionen $g_1(x)$, $g_2(x)$ der mehrdimensionalen Variabeln x ist definiert durch

$$\widehat{g_1 g_2} = \widehat{g_2 g_1} = \int g_1(y)\, g_2(x-y)\, dv_y .$$

Dabei läuft die Variable y über den ganzen, von x ausgespannten Raum, wobei dv_y ein Volumelement in diesem Raum ist. x, y sind Vektoren, die im eindimensionalen, in der Theorie der LAPLACE-Transformation meist behandelten Sonderfall in Skalare entarten. Dann kann dv_y durch dy ersetzt werden.

gekennzeichneten Merkmale eines zweidimensionalen Kristalls nach der LAUEschen Theorie [2]: Jeder Reflex hat die gleiche, durch den Gittergestaltfaktor gegebene Gestalt. Allerdings reicht das Auflösungsvermögen der benutzten Beugungsapparatur nun nicht mehr aus, die einzelnen Nebenmaxima wie in Fig. 2 zu trennen. Sie zerfließen vielmehr ineinander und ergeben bei den stärksten Reflexen die schon aus Fig. 2 erkennbaren kreuzchenförmigen Gebilde. Die erstere, haben nun alle Reflexe praktisch die Gestalt des Kollimatorloches. Diese Manipulation täuscht weit ausgedehntere und kreisförmige Gittergestaltfaktoren, also weit kleinere Kristallgitter kreisförmiger Gestalt vor, die jeweils etwa acht Atome enthalten. An den wesentlichen kristallinen Strukturzügen des Beugungsbildes ändert sich durch diesen Kunstgriff also nichts bis auf die Tatsache, daß zu kleine Gitterbereiche vorgetäuscht werden.

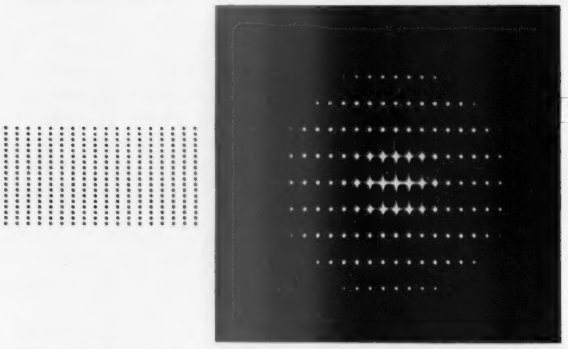


Fig. 4. Begrenztes Kristallgitter mit „einfach primitiven" Gitterzellen, angefüllt mit je einem scheibchenförmigen „Atom", und sein Beugungsbild. (Zur Illustration der geometrischen Kristalltheorie von LAUE.)

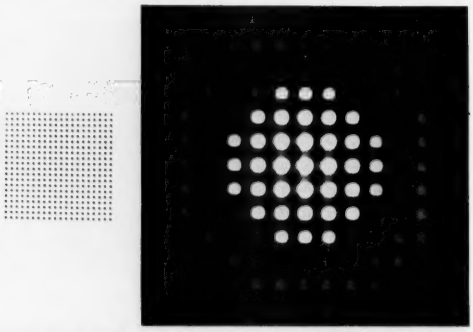


Fig. 5. Dasselbe Modell wie in Fig. 4, das Beugungsbild aber mit vergrößertem Kollimatorloch aufgenommen. Dadurch werden reproduzierbar kleinere Gitterbereiche vorgetäuscht.

Lage der Schwerpunkte der Reflexe ist durch die Lage der Gitterpunkte des sog. „reziproken Gitters" gegeben, dessen Gitterzellenlängen wieder reziprok sind zu den entsprechenden Zellenkantenlängen des Kristallgitters. Die Integralintensität jedes Reflexes aber

Den Sinn dieses Kunstgriffes gibt Fig. 6. Als Modell ist wieder wie in Fig. 4 und 5 ein Kristallgitter gewählt. Nur schwanken jetzt die Schwerpunkte der Atome in horizontaler Richtung statistisch unabhängig voneinander um ihre ideale Lage. Im Beugungsbild

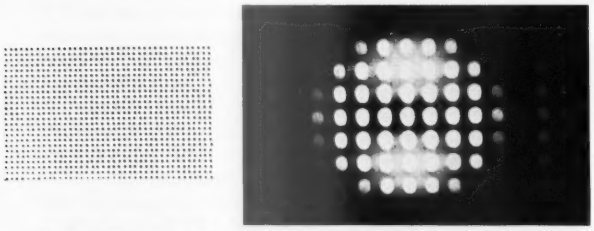


Fig. 6. Gitter mit „thermischen Gitterstörungen". Zur Illustration des DEBYEschen Temperaturfaktors.

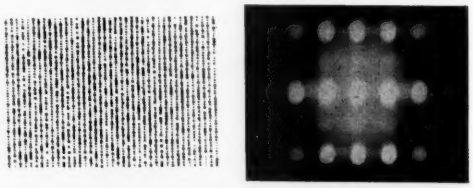


Fig. 7. Gitter mit „chemischen Gitterstörungen". Zur Illustration des idealen Mischkristalls und SMEKALscher Fehlstellen.

ist genähert proportional zu dem Intensitätswert (Atomfaktor), den ein einzelnes Atom an der betreffenden Stelle des Filmes erzeugen würde. Bei der gewählten Expositionszeit ist deutlich nur ein ringförmiges Nebenmaximum dieses Atomfaktors zu erkennen, das etwa 100 Kristallreflexe beherbergt. Das Beugungsbild der Fig. 4 stellt somit eine „gerasterte" Version des Beugungsbildes der Fig. 1 dar.

In Fig. 5 ist das Blendenloch im Kollimatorrohr der Beugungsapparatur wie bei allen folgenden Aufnahmen weit größer gewählt. Die Gittergestaltfaktoren von Fig. 4 sind nun mit dem optischen Bild des Kollimatorloches auf der Photoplatte gefaltet[1]). Da letzteres weit ausgedehnter ist als

ändert sich dadurch am relativen Verlauf der einzelnen Kristallreflexe nichts. Doch verlieren einige von ihnen einen Teil ihrer Integralintensität quantitativ an einen sie umgebenden „diffusen Untergrund". Dieser Effekt ist bekannt als „DEBYEscher Temperaturfaktor", wie er in den ältesten und einfachsten Ansätzen von DEBYE [22] und DARWIN [23] eingeführt wurde. Ohne den genannten Kunstgriff würde dieser kontinuierliche diffuse Untergrund in viele Einzelintensitätsflocken zerfallen, die in der Literatur bekannt sind als bei gestörten Gittern auftretende „Geister". Die durch das vergrößerte Kollimatorloch erreichte Verschmierung dieser Geister zu einem kontinuierlichen Untergrundverlauf[2]) stellt, wie sich quantitativ beweisen

[1]) Ist $Z^1(b)$ der Gitterfaktor, der nur in unmittelbarer Nähe der reziproken Gitterpunkte $b(h_1, h_2)$ von Null verschiedene Werte hat, wobei sein Volumintegral um jeden dieser Gitterpunkte den Wert 1 aufweist, und ist $L(b)$ die Gestaltfunktion des Bildes des Kollimatorloches (Radius a) auf der Photoplatte, die für $|b| > a$ verschwindet, für $|b| \leq a_1$ identisch 1 ist, so folgt als Faltungsprodukt von $Z^1(b)$ und $L(b)$ (vgl. Fußnote 1, S. 441):

$$\widehat{Z^1 L} = \sum_{h_1} \sum_{h_2} L(b - b(h_1, h_2)).$$

[2]) Ist $\bar{J}(b)$ der Erwartungswert des Beugungsbildes, realisiert erst bei einer sehr großen Zahl M von Gitterbausteinen, und ist $J(b)$ die von diesem Erwartungswert infolge von Geisterbildung auch in ihrem relativen Verlauf abweichende Streuintensität bei einer kleineren Zahl N von Gitterbausteinen, so folgt bei Benutzung einer Kollimatorloch-Gestaltfunktion $L(b)$ mit hinreichend großem Durchmesser (vgl. Fußnote 1, S. 442), wie sich allgemein beweisen läßt:

$$N \widehat{\bar{J} L} = M \widehat{J L}.$$

läßt, nichts anderes dar als die Gewinnung des statistischen Erwartungswertes des Intensitätsverlaufes vieler einzelner Gitter mit gleichen statistischen Gitterstörungen.

Fig. 7 stellt das Modell eines „idealen Mischkristalls" dar [24], wobei das Kristallgitter aus verschieden geformten Atomen ohne thermische Versetzungen aufgebaut ist und auch einige Plätze nicht besetzt sind (sog. SMEKALsche Fehlstellen [25]). Der Einfluß all dieser sog. „chemischen Störungen" auf das Beugungsbild ist im wesentlichen derselbe wie in Fig. 6 (vgl.

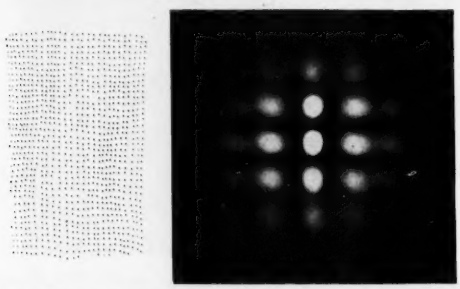


Fig. 8. Gitter mit Gitterstörungen 2. Art. Zur Illustration von flüssigkeitsartigen Gitterstörungen.

dazu auch MASING [26]). Nur eine quantitative „Background-Analyse" vermag zwischen ihnen im einzelnen zu unterscheiden. Alle derartigen Gitterstörungen werden darum „Gitterstörungen 1. Art" genannt [17], [21].

Fig. 8 zeigt dagegen ein Gitter mit ganz andersartigen Störungen, die „Gitterstörungen 2. Art" genannt werden [17], [21]. Nun „weiß" jedes Atom

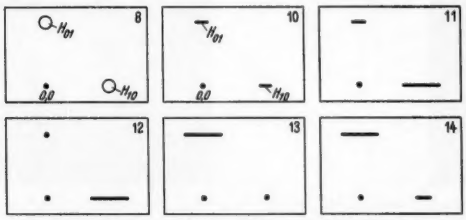


Fig. 9. Einige Koordinationsstatistiken zweidimensionaler parakristalliner Gitter. Fig. 8 allgemeiner Fall, Fig. 10—14 „Strichstatistiken".

nichts mehr von seiner idealen Lage, sondern schwankt in seinem Abstand rein statistisch gegenüber der Lage seiner unmittelbaren Nachbarn. Im Gegensatz zu den Gitterstörungen 1. Art fehlt bei denjenigen 2. Art eine sog. „Fernwirkung". PRINS [27], MARK [28] und KRATKY [29] haben derartige „verwackelte Gitter" nichtkristalliner, insbesondere hochmolekularer Stoffe diskutiert. Im Beugungsbild erkennt man in dem gewählten Beispiel, daß alle Reflexe bis auf den Reflex (0,0) nun diffusere Gestalt annehmen und dies um so mehr, je „höher indiziert" sie sind, d.h. bei desto größeren Streuwinkeln sie liegen. In dem gewählten Beispiel verlaufen die Reflexe (0,2) und (0,3) schon beinahe ganz ineinander, sind nun also im Gegensatz zu allen bisher besprochenen Reflexarten vom „diffusen Untergrund" nicht mehr zu separieren. Wir nennen sie mit P. H. HERMANS [30] „röntgenamorph". Dagegen sind beispielsweise die Reflexe (1,0), (1,1) und (0,1) deutlich voneinander getrennt, aber von deutlich anderer Gestalt als der Reflex (0,0). Wir nennen sie darum „röntgenflüssig".

Derartige parakristalline Gitter lassen sich aus den Abstandsstatistiken weniger Gitternachbarn eindeutig entfalten. Für zweidimensionale Strukturen genügen dazu im einfachsten Fall zwei sog. „Koordinationsstatistiken" $H_{10}(x)$ und $H_{01}(x)$ zwischen den Nachbarn (p, q), $(p+1, q)$ bzw. zwischen (p, q) und $(p, q+1)$[1]). Im Gegensatz zu Fig. 8 sind zur weiteren Vereinfachung in den folgenden Fig. 10—14 diese beiden Koordinationsstatistiken so gewählt, daß sie eine von Null verschiedene Ausdehnung nur in horizontaler Richtung haben. Fig. 9 gibt eine schematische Darstellung der hierbei benutzten sog. „Strichstatistiken". Die mittlere statistische Schwankungsbreite der die oben genannten Nachbarn verbindenden

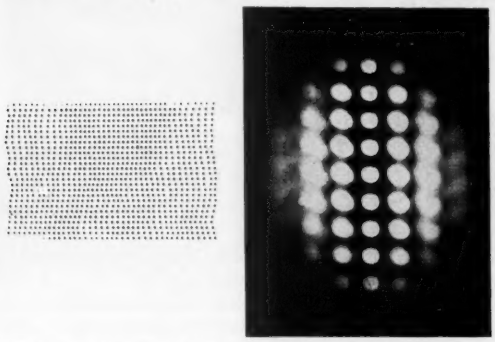


Fig. 10. Parakristall mit total röntgenkristallinen, röntgenflüssigen und röntgenamorphen Reflexen. Beispiel: β-Feder-Keratin.

Vektoren ist durch die Länge der horizontalen Striche gekennzeichnet, während der vom Bezugspunkt (0,0) nach dem Mittelpunkt dieser Striche ausgespannte Vektor den mittleren Zellenkantenvektor des benutzten parakristallinen Gitters liefert. Man erkennt aus Fig. 9, daß die Gitterzellen im statistischen Mittel in den folgenden Beispielen stets orthogonal sind. Weiter folgt in Übereinstimmung mit der Theorie [17], daß in den Beispielen der Fig. 10—14 stets alle Reflexe $(0, h_2)$ „röntgenkristallin" sind, was im Beispiel der Fig. 8 nicht möglich war.

In Fig. 10 sind beide Strichstatistiken etwa gleich ausgedehnt von einer Länge, die etwa $^1/_{10}$ der mittleren Zellenkante beträgt. In Übereinstimmung mit der Theorie [17] sind nun alle Reflexe $(1, h_2)$, $(\bar{1}, h_2)$, $(\bar{2}, h_2)$ und $(2, h_2)$ röntgenflüssig und die Reflexe $(3, h_2)$ und $(\bar{3}, h_2)$ röntgenamorph. In der Natur sind derartige Strukturen bei den β-Keratinen verwirklicht [19].

Im Modell der Fig. 11 liegen die Verhältnisse etwas komplizierter. Dort hat H_{01} dieselbe Gestalt wie in Fig. 10, während H_{10} mehr als doppelt so breit ist wie

[1]) Ist beispielsweise x ein Vektor, aufgespannt zwischen den Schwerpunkten des Gitterbausteins p, q und seines rechten Nachbarn $p+1, q$, so ist im parakristallinen Gitter x abhängig von p, q. Gibt $h(x)\,dv_x$ die Zahl derjenigen Abstandsvektoren zu rechten Nachbarn an, deren Länge und Richtung durch den Vektor x mit dem Spielraum dv_x gegeben ist und bezeichnet $N_{10} = \int h(x)\,dv_x$ die Zahl derartiger Nachbarpaare im betrachteten Gitter, so ist die Koordinationsstatistik $H_{10}(x)$ definiert durch

$$H_{10}(x) = h(x)/N_{10}.$$

Diese im allgemeinen Fall dreidimensionale Häufigkeitsverteilung charakterisiert in entscheidender Weise den Typus des parakristallinen Gitterwerkes und denjenigen seines Beugungsbildes.

in Fig. 10. Als Folge davon sind schon die Reflexe $(1, h_2)$ und $(2, h_2)$, nicht aber $(2, h_2)$ und $(2, h_2+1)$ „zusammengewachsen" [19]. Als Folge davon sind alle Reflexe $(1, h_2)$, $(\bar{1}, h_2)$, $(2, h_2)$, $(\bar{2}, h_2)$ in horizontaler Richtung „partiell röntgenamorph", in vertikaler Richtung „partiell röntgenflüssig". Erst die Reflexe $(3, h_2)$ und $(\bar{3}, h_2)$ wieder sind wie in Fig. 10 total röntgenamorph.

Das Modell der Fig. 12 unterscheidet sich gegenüber dem in Fig. 11 gegebenen nur dadurch, daß nun

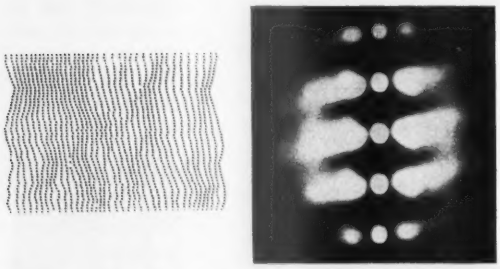


Fig. 11. Parakristall mit partiell röntgenflüssigen und partiell röntgenamorphen Reflexen. Beispiel: Nematische Strukturen.

die Koordinationsstatistik H_{01} überhaupt keine Schwankung mehr aufweist, also in eine kristalline „Punktfunktion" entartet ist. In Übereinstimmung mit der Theorie [17] sind nun alle Reflexe $h_1 \neq 0$ in vertikaler Richtung „partiell röntgenkristallin", in horizontaler Richtung „partiell röntgenamorph". Derartige parakristalline Strukturen sind in der Natur

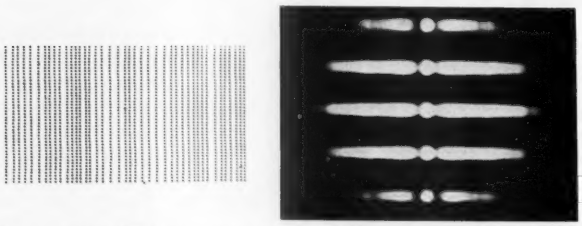


Fig. 12. Parakristall mit partiell röntgenkristallinen und partiell röntgenamorphen Reflexen. Beispiel: Schichtengitter und punktische Flüssigkeiten.

in gewissen „Schichtengittern", wie man sie etwa bei gewissen Graphitsorten antrifft, verwirklicht [20].

Im Gegensatz dazu hat im Modell der Fig. 13 nun H_{10} eine „Punktstruktur", während H_{01} die große Schwankungsbreite von H_{10} aus Fig. 12 aufweist. Das Beugungsbild ändert sich gegenüber Fig. 12 bis auf die röntgenkristallinen Reflexe $(0, h_2)$ fast diametral: Alle übrigen Reflexe sind nun in vertikaler Richtung „partiell röntgenamorph", in horizontaler Richtung aber „partiell röntgenkristallin". Derartige Strukturen kennt man bei den Kollagenen [19].

In Fig. 14 schließlich schwankt auch H_{10} nun wieder um 10%. In Übereinstimmung mit der Theorie sind nun zwar alle Reflexe $h_1 \neq 0$ in vertikaler Richtung nach wie vor „partiell röntgenamorph", doch sind im Gegensatz zu Fig. 13 nun die Reflexe $(1, h_2)$, $(\bar{1}, h_2)$ in horizontaler Richtung „partiell röntgenflüssig", die Reflexe $(2, h_2)$ und $(3, h_2)$ aber bereits zusammengewachsen. Auch derartige Strukturen treten bei gewissen Kollagenen auf.

Fig. 15a zeigt das von HESS-KIESSIG [31] aufgenommene Röntgen-Kleinwinkeldiagramm verstreckter Polyurethanfäden (Perlon), Fig. 15b ein zweidimensionales Modell und Fig. 15c sein Beugungsbild. Wenn man bedenkt, daß die „Grundbausteine" in der Perlonfaser sicher nicht die Gestalt von Strichchen haben und dort ein dreidimensionales Fasergitter vorliegt, so ist die Übereinstimmung beider Beugungsbilder in ihren wesentlichen, statistisch bedingten Zügen zufriedenstellend.

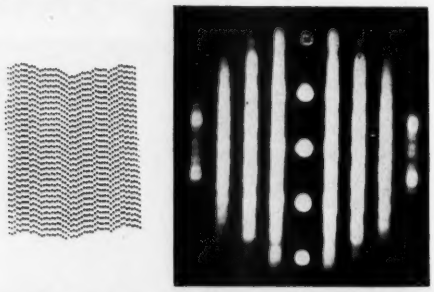


Fig. 13. Wie Fig. 12, nur ist hier die Richtung partieller Röntgenkristallinität und partiellen Röntgenamorphismus vertauscht. Beispiel: Kollagene und nematische Flüssigkeiten.

Fig. 16a zeigt das Kleinwinkel-Röntgendiagramm vom α-Keratin der Stachelspitze des afrikanischen Stachelschweins nach BEAR und RUGO [32], Fig. 16b ein

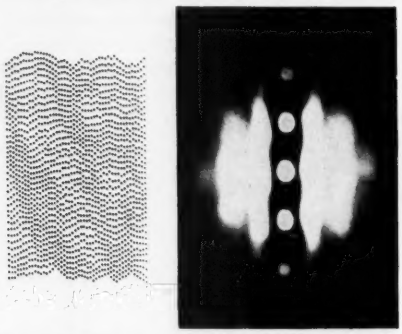


Fig. 14. Wie Fig. 13, nur treten hier keine partiell röntgenkristallinen Reflexe mehr auf. Beispiel: Kollagene.

zweidimensionales Strichmodell und Fig. 16c sein Beugungsdiagramm. Auch hier sind wesentliche statistische Strukturparameter des „Mizellgitters" in guter Näherung durch das Modell erreicht. Wie sie systematisch berechnet werden, findet man an anderer Stelle [19].

Sollte durch die Fig. 1—16 der Zusammenschluß des kristallinen und flüssigen Prototyps zu einem gemeinsamen parakristallinen Gittertypus demonstriert werden, so befassen sich die Fig. 17—19 mit dem Zusammenschluß des flüssigen und amorphen Prototyps.

Fig. 17 zeigt ein Modell aus gleichgroßen kreisförmigen Atomen, die ohne merkliche „Gitterordnung" mit einer mittleren Packungsdichte 0,6 ein rechteckiges Volumen ausfüllen. Das Beugungsbild zeigt die in der oben erwähnten DEBYEschen Theorie [11] zusammengefaßten Merkmale des Prototyps „einfach gebaute Flüssigkeit": Bei „ziemlich kleinen" Streuwinkeln „verschwindende" Streuintensität, bei größeren Streuwinkeln „Maxima und Minima", genannt „DEBYEsche Flüssigkeitsringe".

In Fig. 18 sind verschieden große Atome wieder in DEBYEscher Nahordnung zusammengelagert. Da hier eine Mischflüssigkeit vorliegt, sind entsprechend Fig. 7 von Null verschiedene Gitterstörungen 1. Art vorhanden. Die Streuintensität geht darum bei kleinen Streuwinkeln nicht mehr nach Null. Ein anderer

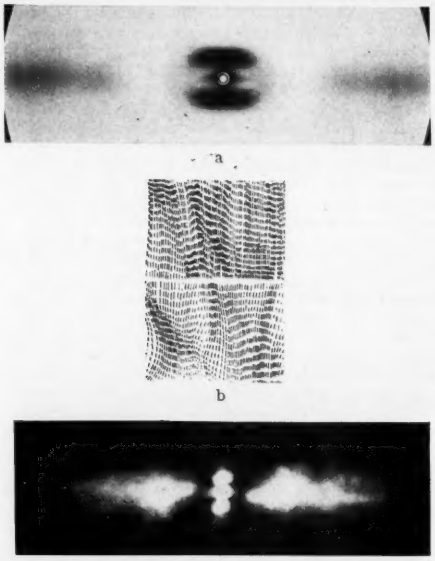


Fig. 15a—c. a Röntgenkleinwinkeldiagramm von verstrecktem Polyurethan (HESS-KIESSIG). b und c ein zweidimensionales Strichmodell und sein Beugungsbild.

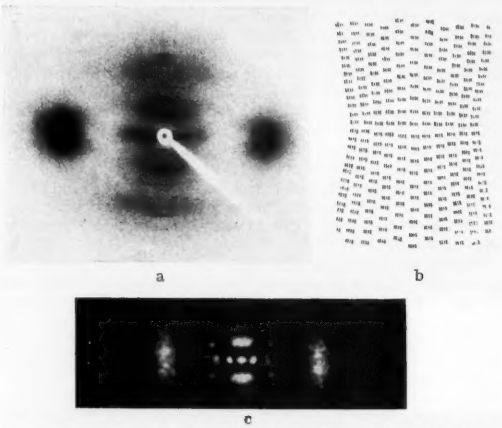


Fig. 16a—c. a Röntgenkleinwinkeldiagramm vom Stachel eines Stachelschweines (BEAR-RUGO). b und c ein zweidimensionales Strichmodell und sein Beugungsbild.

Grund für ihr Nicht-nach-Null-Gehen, begründet in der „Clusterbildung", soll hier nicht behandelt werden [*33*].

Ganz schlimm sieht es in Fig. 19 aus, wo die „Polydispersität" dieser„ Partikeln" noch viel größer ist: Man hat nun den in der klassischen Interferenztheorie nur für Gase bekannten Fall auch für ganz dicht gepackte Systeme verwirklicht, daß die Streuintensität mit abnehmendem Streuwinkel monoton ansteigt. RILEY [*34*] prägte für derartige Systeme, die bei vielen polydispersen Kolloiden wohlbekannt sind, die einprägsame Bezeichnung „Festkörper vom Gastyp". „Gastyp" bezieht sich aber keinesfalls auf die geringe Packungsdichte eines Gases, sondern allein auf den mit einem Gas gemeinsamen Verlauf der Streuintensität!

Die gegebenen Beispiele mögen genügen, um aufzuzeigen, daß sich der „flüssige" und „gasförmige" alias „röntgenamorphe" Prototyp gleichfalls unter einem Sammelbegriff zusammenfassen läßt, quantitativ dargestellt durch die Interferenztheorie des „polydisper-

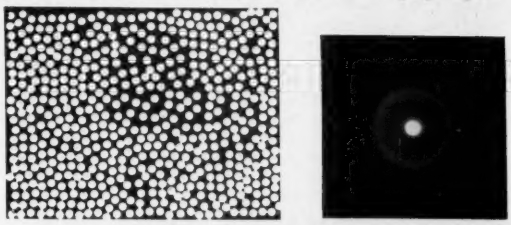


Fig. 17. Modell einer einfachgebauten Flüssigkeit und ihr Beugungsbild. Zur Illustration der Flüssigkeitstheorie von DEBYE-MENKE.

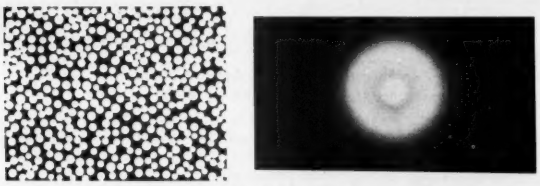


Fig. 18. Modell einer Mischflüssigkeit. Die Gitterstörungen 1. Art erzeugen hier im Gegensatz zu Fig. 17 bei kleinen Streuwinkeln eine von Null verschiedene Streuintensität.

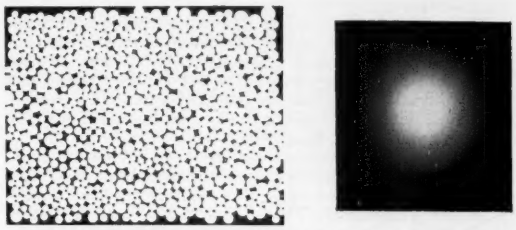


Fig. 19. Modell eines polydispersen Haufwerkes, das „Gasinterferenzen" erzeugt. Zur Illustration der Kleinwinkeltheorie von GUINIER-HOSEMANN.

sen Haufwerks" [*18*], und daß es auch hier vornehmlich statistische Strukturparameter sind, die dem Beugungsbild seinen wesentlichen Charakter verleihen. Insbesondere ist es ein durch mangelhaftes Auflösungsvermögen der benutzten Beugungsapparatur nach kleinen Streuwinkeln hin bedingtes Vorurteil, von einer Flüssigkeit als von einem Gebilde zu sprechen, das bei kleinen Streuwinkeln keine Streuintensität liefert. Derartige qualitative Kennzeichen halten einer quantitativen Nachprüfung nicht stand.

MARK [*35*] hat ausdrücklich darauf hingewiesen, daß unsere Kenntnis von der Struktur nichtkristalliner Substanzen vor allem deshalb bis heute so mangelhaft ist, weil wir es noch nicht verstehen, die Details ihrer Streudiagramme in ausreichendem Maße quantitativ in Rechnung zu stellen. Dies erfordert neben dem Gebrauch allgemeingültiger Interferenztheorien vor allem auch Streukammern hoher Zeichenschärfe bis herab zu sehr kleinen Streuwinkeln (Kleinwinkelstreuung!) sowie eine exakte Intensitätsmessung der

Reflexe und des diffusen Untergrundes. Vielleicht wird man aus dem oben Dargestellten ermessen können, daß der Weg heute frei ist, das angestrebte Ziel zu erreichen.

Literatur.

[1] LAUE, M. v., W. FRIEDRICH u. P. KNIPPING: Ann. Physik **41**, 371 (1913). — Sitzgsber. Bayer. Akad. Wiss. math.-physik. Kl. **1912**, 303, 363. — Naturwiss. **39**, 361 (1952). — [2] LAUE, M. v.: Jb. Radioaktivität u. Elektronik **11**, 308 (1914). — [3] BRAGG, W. H., and W. L. BRAGG: Proc. Roy. Soc. [London] **88**, 428 (1913); **89**, 246 (1913). — [4] EWALD, P. P.: Physik. Z. **14**, 465 (1913). — [5] DEBYE, P.: Ann. Physik. **46**, 809 (1915). — [6] EHRENFEST, P.: Proc. Amst. **17**, 1184 (1915). — [7] GUINIER, A.: Thésês Ser. A Nr. 1854 u. 2721. Paris 1939. — [8] HOSEMANN, R.: Z. Physik **113**, 751 (1939); **114**, 133 (1939). — [9] DEBYE, P.: Göttinger Nachr. **1915**, 70. — [10] DEBYE, P., u. P. SCHERRER: Göttinger Nachr. **1916**, 16. — [11] DEBYE, P., u. H. MENKE: Erg. techn. Röntgenkunde **2**, 1 (1931). — [12] LAUE, M. v.: Röntgenstrahl-Interferenzen. Leipzig 1948. — [13] EWALD, P. P.: Proc. Phys. Soc. **52**, 167 (1940). — [14] ZERNICKE, F., u. J. A. PRINS: Z. physik. **41**, 184 (1927). — [15] HERMANS, J. J.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **63**, 5 (1944). — [16] HOSEMANN, R.: Z. Physik **127**, 16 (1950). — [17] HOSEMANN, R.: Z. Physik **128**, 1, 465 (1950). — [18] HOSEMANN, R.: Kolloid-Z. **117**, 13 (1950). — [19] HOSEMANN, R.: Act. Crystallogr. **4**, 520 (1951). — Kolloid-Z. **128**, 149 (1952). — [20] HOSEMANN, R.: Ergebn. exakt. Naturwiss. **24**, 142 (1951). — [21] HOSEMANN, R.: Zur Struktur und Materie der Festkörper. Berlin: Springer 1952. — [22] DEBYE, P.: Verh. dtsch. physik. Ges. **15**, 738 (1913). — [23] DARWIN, C. G.: Philos. Mag. **27**, 315 (1914). — [24] HENGSTENBERG, J., u. G. WASSERMANN: Z. Metallkunde **23**, 738 (1931). — [25] SMEKAL, A.: Ergebn. exakt. Naturwiss. **15**, 106 (1936). — [26] MASING, G.: Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde. Berlin: Springer 1950. — [27] PRINS, J. A.: Physica **6**, 315 (1926). — [28] MARK, H.: Z. Physik **54**, 505 (1929). — [29] KRATKY, O.: Physik. Z. **34**, 482 (1933). — [30] HERMANS, P. H.: Kolloid-Z. **120**, 3 (1951). — [31] HESS, K., u. H. KIESSIG: Naturwiss. **31**, 171 (1943). — [32] BEAR, R. S., and H. J. RUGO: Ann. New York Acad. Sci. **53**, 627 (1951). — [33] HOSEMANN, R.: Z. Elektrochem. **58**, 271 (1954). — HOSEMANN, R., u. S. N. BAGCHI: Physic. Rev. **94**, 71 (1954). — [34] RILEY, D. F.: Proc. Conf. Ultrafine Struct. of coals **1944**, 232. — [35] MARK, H.: Allgemeine Grundlagen der hochpolymeren Chemie, Bd. I. Leipzig 1940.

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem.

Eingegangen am 12. Februar 1954.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich.

Zur Theorie der thermischen Erregung gezeitenartiger Schwingungen der Erdatmosphäre.

Zu diesem Thema[1]) wurde bisher nur jene Komponente der Temperaturvariation berücksichtigt, die sich vom Erdboden aus durch Scheinleitung (*Austausch*) nach oben fortpflanzt. Zur Deutung der großen halbtägigen wandernden solaren Druckwelle W_2 wurde dadurch die Annahme einer extrem starken Resonanzvergrößerung erforderlich (die Angaben gehen bis zu 100facher Vergrößerung). Dies führte dazu, der hohen Atmosphäre einen wesentlichen Einfluß auf die Resonanzbedingungen zuzuschreiben.

Zu einem anderen Ergebnis führt die Berücksichtigung der *Strahlungs*komponente in der Temperaturvariation: die unwahrscheinlichen Resonanzforderungen für W_2 verschwinden, ein Einfluß der hohen Atmosphäre wie auch der Bewegung des Untergrundes auf die am Boden beobachteten Druckvariationen ist nicht merklich, und es gelingt die Erklärung weiterer beobachteter Druckwellen.

Für eine erste Untersuchung legen die Beobachtungen[2]) für die Strahlungskomponente den Ansatz höhenunabhängiger Amplituden und Phasen nahe. Die Rechnung wurde für eine rotierende kugelförmige Erde durchgeführt, in einer etwas modifizierten Fassung des von WILKES gegebenen allgemeinen Formalismus [§ 2 seiner Arbeit [3])]. Es erwies sich als ausreichend, die Erdatmosphäre durch ein zweigeschichtetes Modell zu beschreiben: untere Schicht mit 288° K Bodentemperatur und konstantem Temperaturgradienten (− 5,5°/km) bis zu einer Höhe von 12 km; darüber isotherme Schicht mit 222° K. Für große Höhen wird die Mehrzahl der Ansätze und Voraussetzungen ungültig; der dadurch auftretende Fehler wurde abgeschätzt.

Die Amplituden (in Abhängigkeit von der Poldistanz ϑ) der Druckvariationen am Erdboden wurden, außer für W_2, auch für die halbtägige stehende solare Welle Z_2 und die dritteltägige wandernde solare Welle W_3 berechnet (Angabe in Millibar, wenn τ in Grad eingesetzt wird):

$$W_2 = 27\,\tau\,P_2^2(\vartheta)\,; \qquad Z_2 = 44\,\tau\,P_2(\vartheta)\,; \qquad W_3 = 24\,\tau\,P_4^3(\vartheta)\,.$$

Die $P_n^m(\vartheta)$ sind die nach AD. SCHMIDT normierten Kugelfunktionen[1]). $\tau\,P_n^m(\vartheta)$ ist der Hauptterm der Amplitudenverteilung für die Strahlungskomponente der betreffenden Temperaturvariation.

Der Phasenunterschied zwischen Druckvariation und erzeugender (Strahlungs-) Temperaturvariation beträgt 180°. Die durch die Strahlung hervorgerufene Druckvariation übertrifft diejenige durch Austausch und durch Gravitation bei W_2 um fast zwei Zehnerpotenzen. Für die *Resonanzvergrößerungen der drei Druckwellen*, bezogen auf entsprechend definierte atmosphärische Gleichgewichtsgezeiten, wurde gefunden: Für W_2: 3,5; für Z_2: 6,2; für W_3: 3.

Die Resonanzvergrößerung der halbtägigen wandernden lunaren Welle ergab sich in Übereinstimmung mit der Beobachtung zu 2,5.

Die harmonische Analyse beobachteter Temperaturwerte liefert Temperaturvariationen verschiedener Frequenzen. Jede von diesen ist die Summe einer primären Komponente und einer sekundären, die von den adiabatischen Zustandsänderungen der Druckwelle gleicher Frequenz herrührt. Jede primäre Temperaturvariation ist wieder in eine Austausch- und eine Strahlungskomponente zu zerlegen (mit unterschiedlichen Phasen). Bei einem Amplitudenverhältnis dieser Komponenten von etwa 6:1 (Austausch:Strahlung) am Boden ergibt sich für W_2 eine Übereinstimmung der theoretischen und der beobachteten Druckvariation. Bei Z_2 wird, mit diesem Ansatz, die berechnete Druckamplitude etwas größer als die beobachtete. Nimmt man an, daß der Austausch stärker von Unregelmäßigkeiten (wie der Land-Wasser-Verteilung auf der Erde und den Jahreszeiten) abhängig ist als die Strahlung, dann muß in den entsprechenden Temperaturtermen, insbesondere in allen höheren Termen, das Verhältnis Austausch zu Strahlung am Boden noch größer sein. Dies scheint sich vor allem für W_3 zu bestätigen, aber auch für die vierteltägige Druckwelle. Zu genaueren Aussagen reicht unsere Kenntnis über die Temperaturvariationen nicht aus. Für die beiden halbtägigen Variationen wurden die Ergebnisse von HAURWITZ und MÖLLER[4]) verwendet, für die dritteltägige Variation die Tabellen in der Arbeit von CHAPMAN, PRAMANIK und TOPPING[5]).

Man erhält Übereinstimmung mit den *Phasen* der beobachteten Druckvariationen, falls bei W_2 am Boden die Strahlungskomponente in etwa 2 Std Abstand der primären Temperaturwelle folgt; bei W_3 beträgt dieser Abstand im Sommer nicht ganz 1,5 Std, im Winter etwas über 1,5 Std (wenn die Winterwerte der tropischen Stationen außer acht gelassen werden). Bei Z_2 müßte dagegen die Strahlungskomponente um etwa 1 Std der primären Temperaturwelle vorausgehen, wenn man die von HAURWITZ und MÖLLER gegebene Phase annimmt.

Eine ausführliche Darstellung dieser Ergebnisse, insbesondere des Resonanzproblems, folgt in meiner Dissertation.

Herrn Professor BARTELS danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützung bei ihrer Durchführung, sowie Herrn Dr. KERTZ für wertvolle Hinweise.

Geophysikalisches Institut der Universität Göttingen.

Eingegangen am 13. August 1954. MANFRED SIEBERT.

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN: III. Bd., Astronomie und Geophysik, Abschnitt 3287. 1952.

[2]) SCHMIDT, W.: Meteorol. Z. **37**, 49 (1920).

[3]) WILKES, M. V.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **207**, 358 (1951).

[4]) HAURWITZ, B., and F. MÖLLER: On the thermal excitation of the solar semidiurnal pressure oscillation. Scient. Report No. 6, New York Univ. Dep. of Meteorology and Oceanography 1953.

[5]) CHAPMAN, S., S. K. PRAMANIK and J. TOPPING: Gerlands Beitr. Geophysik **33**, 246 (1931).

Zum Mechanismus der elektrolytischen Überführung in festen intermetallischen Phasen.

Elektrolysiert man die β-Phase Cu_3Al bei 900° C zwischen Kupferelektroden, so beobachtet man neben einer Verschiebung von Al relativ zu Cu eine gemeinsame Wanderung beider Partner zur Anode[1]). Dieses äußert sich an der Kathode durch einen Abbau von Gitterebenen an der Phasengrenze zwischen α- und β-Phase und an der Anode durch einen entsprechenden Zwischenbau. Die beobachtete gemeinsame Wanderung von Al und Cu zur Anode widerspricht der zunächst erwarteten Bewegung der positiv geladenen Atomrümpfe zur Kathode. Als Erklärung liegt nahe, ein Mitreißen der fehlgeordneten Ionen (nur diese sind beweglich) durch die Elektronen anzunehmen. Ist diese Annahme richtig, so müßte ein Zusammenhang zwischen Überführungsrichtung und HALL-Effekt zu beobachten sein, d. h., man müßte nur bei normalem (negativem) HALL-Effekt eine Wanderung zur Anode beobachten, während bei anomalem (positivem) HALL-Effekt eine solche zur Kathode auftreten müßte. Eine gewisse Stütze dieser Hypothese stellte von vornherein das von K. E. SCHWARZ beobachtete vorzugsweise Durchbrennen von Wolframglühlampen bei Belastung mit Gleichstrom an der Kathode dar[2]); denn Wolfram weist einen anomalen HALL-Effekt auf.

Für die HUME-ROTHERY-Phasen ist anzunehmen, daß jeweils für die verschiedenen Beispiele desselben Phasentyps die Richtung des HALL-Effekts gleich ist. Im System Ag/Al ergibt sich für die β-Phase ein normaler und für die γ-Phase ein anomaler HALL-Effekt[3]), wie man auch theoretisch aus der Besetzung der BRILLOUIN-Zonen erwarten sollte[4]). An der Grenze zwischen β- und γ-Phase tritt also eine Umkehr des HALL-Effekts auf, was bei Richtigkeit obiger Hypothese eine Umkehr der gemeinsamen Überführungsrichtung zur Folge haben müßte. Um dies experimentell überprüfen zu können, schweißten wir Cu-Elektroden an eine Cu-Al-Legierung mit etwa 16,5 Gew.-% Al. Bei der Schweißung bildet sich durch Diffusion ein Konzentrationsgefälle zwischen Kupfer und Legierung aus, so daß an die Legierung, die bei der Versuchstemperatur von 895° C reine γ-Phase darstellt, sich nach beiden Seiten zunächst β-Phase, dann α-Phase und schließlich Kupfer anschließt. Nach Belastung dieser Probe mit Gleichstrom beobachtet man schon nach kurzer Zeit (etwa 1 Std) neben dem bereits früher beobachteten An- bzw. Abbau von Gitterebenen an der Grenze zwischen α- und β-Phase einen erheblich größeren Anbau zwischen β- und γ-Phase nunmehr an der kathodischen Seite und einen entsprechenden Abbau auf der anodischen Seite. Die Größe von An- bzw. Abbau entspricht einer Änderung der Überführungszahl von etwa $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ g-Ion/F an dieser Phasengrenze. Da die Überführungszahl innerhalb der β-Phase maximal $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ g-Ion/F beträgt[1]), bedeutet dies, daß an der Grenze zwischen β- und γ-Phase eine Umkehr der Überführungsrichtung eintritt und damit die gemeinsame Überführung innerhalb der γ-Phase in Richtung von der Anode zur Kathode mit einer Überführungszahl von etwa 10^{-6} g-Ion/F erfolgt. Dieses Ergebnis stellt eine starke Stütze für die Annahme einer Mitführung der fehlgeordneten Ionen durch die jeweils vorhandenen Ladungsträger dar.

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster.
W. SEITH und H. WEVER.

Eingegangen am 28. August 1954.

[1]) SEITH, W., u. H. WEVER: Z. Elektrochem. **57**, 891 (1953).
[2]) SCHWARZ, K. E.: Elektrolyt. Wanderung in flüssigen und festen Metallen, S. 65. Leipzig 1940.
[3]) POWELL, H., u. E. J. EVANS: Phil. Mag. **34**, 145 (1943).
[4]) DEHLINGER, U.: Z. Physik **94**, 231 (1935).

Orientierungsbeziehungen und Wachstum bei der Rekristallisation von Aluminium.

Zwischen Rekristallisations- und Verformungstexturen besteht bekanntlich ein enger Zusammenhang. Das Entstehen bestimmter Vorzugsorientierungen bei der Rekristallisation kann in verschiedener Weise gedeutet werden. Nach der hauptsächlich durch P. A. BECK vertretenen Theorie der Wachstumsauslese wird angenommen, daß die Rekristallisationskörner durch Auslese beim Wachsen der verfügbaren Keime aller Orientierungen entstehen[1]). Demgegenüber sind nach der hauptsächlich von W. G. BURGERS und T. J. TIEDEMA vertretenen Theorie der orientierten Keimbildung bereits bei der Keimbildung manche Orientierungen bevorzugt, und die Art der Rekristallisationstextur wird dadurch zumindest zusätzlich bestimmt[2]).

Zur Untersuchung dieses Problems wurde die Wachstumsgeschwindigkeit von Rekristallisationskörnern in Abhängigkeit von ihrer Orientierungsbeziehung zur deformierten Matrix gemessen. Als Ausgangsmaterial diente Aluminiumdraht von 1,5 mm ⌀ und einer Reinheit von 99,8% Aluminium. Daraus wurden zur Gewinnung eines einheitlichen Ausgangsmaterials Einkristalldrähte von 4 m Länge hergestellt, um 20% gedehnt und in Stücke zerschnitten. Diese Dehnung war für die gewählte Orientierung (Fig. 1) so bemessen, daß im deformierten

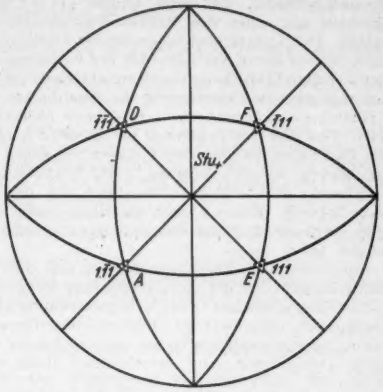


Fig. 1. Orientierung der Drahtachse *Stu* in der Matrix der deformierten Kristalle.

Kristall selbst bei Temperaturen bis zu 650° C keine Keimbildung stattfand; ein einmal erzeugter Keim aber wuchs. An jedes Stück wurde durch eine scharfe lokale Deformation und lokales Erhitzen an einem Ende ein rund 1 cm langer Rekristallisationskristall angezüchtet und seine Orientierungsbeziehung zur deformierten Matrix bestimmt. Bei 75% der Proben lag die $(1\bar{1}1)$-Ebene des deformierten Kristalls (A in Fig. 2) innerhalb einer Genauigkeit von 12° parallel zu einer beliebigen {111}-Ebene des wachsenden Kristalls, und die Gitter waren um die Normale dieser Ebene 40° gegeneinander verdreht[3]).

Den angezüchteten Rekristallisationskörnern konnte durch Biegen der Matrix und um die Ecke wachsen lassen des Rekristallisationskorns jede gewünschte Orientierungsbeziehung gegeben werden. Für vier ausgesuchte Beziehungen ist in Fig. 2 für eine Temperatur von 615° C die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Glühzeit aufgetragen.

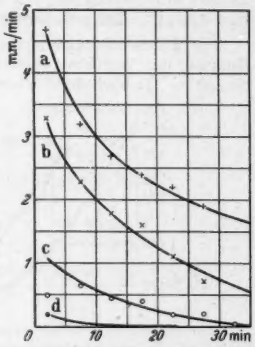


Fig. 2. Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Glühzeit bei Rekristallisationskristallen für verschiedene Orientierungsbeziehungen *a, b, c, d*. Die Glühtemperatur betrug 615° C.

Bei allen Orientierungsbeziehungen nahm die Wachstumsgeschwindigkeit mit wachsender Glühzeit ab, was als Folge der fortschreitenden Erholung der deformierten Matrix anzusehen ist. Nach genügend langem Tempern wuchsen nämlich auch durch nachträgliche Deformation erzeugte Keime nicht mehr über die deformierten Stellen hinaus.

Kurve *a* in Fig. 2 zeigt die Wachstumsgeschwindigkeit für einen Fall, bei dem eine {111}-Ebene des Rekristallisationskristalls parallel zur $(1\bar{1}1)$-Ebene der deformierten Matrix liegt und die beiden Kristalle um die Normale der gemeinsamen Ebenen 40° gegeneinander gedreht sind. Dabei wurde in Übereinstimmung mit der Theorie der Wachstumsauslese[1]) die größte Wachstumsgeschwindigkeit beobachtet.

Kurve *b* stammt von einem Probestück, bei dem eine {100}-Ebene des wachsenden Kristalls mit einer gleichen des deformierten bis auf 4° parallel liegt und die Kristalle um die Normale der gemeinsamen Ebenen um 45° verdreht sind.

Kurve *c* zeigt die Wachstumsgeschwindigkeit für einen Rekristallisationskristall, bei dem eine {111}-Ebene zu der

$(1\bar{1}1)$-Ebene des deformierten Kristalls parallel liegt. Beide Kristalle können durch eine Drehung von 20° um die Normale dieser Ebenen ineinander überführt werden.

Kurve *d* entstand bei Kristallen, bei denen die $(\bar{1}\bar{1}1)$-Ebene des Matrixkristalls mit einer {111}-Ebene des wachsenden Kristalls zusammenfällt und beide um die Normale der Ebenen um 40° gegeneinander gedreht sind. In diesem Fall findet nahezu kein Wachstum statt, obwohl die Orientierungsbeziehung sich vom Fall *a* des schnellsten Wachstums nur dadurch unterscheidet, daß eine andere {111}-Ebene des Matrixkristalls mit einer des Rekristallisationskristalls zusammenfällt. Der Unterschied dieser beiden Oktaederebenen der Matrix liegt in ihrem Verhalten bei der vorhergegangenen Deformation; die $(\bar{1}\bar{1}1)$-Ebene des Matrixkristalls ist bei der in Fig. 1 angegebenen Orientierung der Drahtachse die betätigte Gleitebene, während die $(1\bar{1}1)$-Ebene nicht betätigt worden ist. Das gibt eine Erklärung für die öfter festgestellte Tatsache, daß in rekristallisierten Gefügen die gegen die deformierte Matrix in 40° rotierten {111}-Rekristallisationskristalle niemals die betätigte Gleitebene mit der Matrix gemeinsam haben[3]). Kurve *d* zeigt, daß diese Tatsache allein durch den Unterschied in der Wachstumsgeschwindigkeit erklärt werden kann.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit bei der Rekristallisation nicht nur von der rein kristallographischen Orientierungsbeziehung abhängt. Kristallographisch gleichwertige Ebenen beeinflussen das Wachstum in unterschiedlicher Weise, wenn sie bei der vorhergegangenen Deformation eine verschiedene Rolle gespielt haben.

Für die Förderung der Arbeit und hilfreiche Unterstützung habe ich Herrn Professor Dr. Georg Masing und Herrn Dr. Kurt Lücke zu danken. — Die Versuche werden fortgesetzt.

Göttingen, Institut für Allgemeine Metallkunde.

Bernhard Liebmann.

Eingegangen am 4. August 1954.

[1]) Beck, Paul, A.: Acta Metallurgica 1, 230 (1953).
[2]) Burgers, W. G., u. T. J. Tiedema: Acta Metallurgica 1, 234 (1953).
[3]) Chen, N. K., u. C. H. Mathewson: J. of Metals 1952, 501.

Ein grün verfärbbarer Amethyst.

Die als Schmuckstein geschätzte violette Varietät des Quarzes, der Amethyst, verfärbt sich beim Erhitzen auf 400 bis 500° C. Je nach der Farbintensität des Ausgangsmaterials

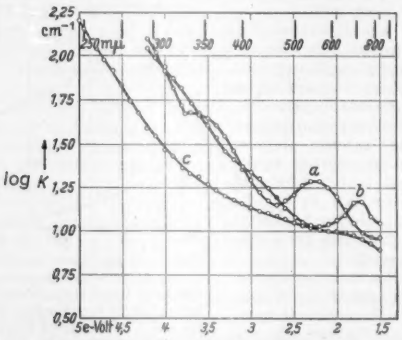


Fig. 1 a—c. Absorption von grün verfärbtem Amethyst von Montezuma, Minas Geraes, Brasilien (ordentlicher Strahl). a Nicht erhitzt; b in Luft auf 510° C erhitzt; c in Wasserstoff auf 550° C erhitzt. Ordinate log K_ε (K in cm^{-1}).

erhält man farblose bis gelb und braungelb gefärbte Steine. Grüne Amethyste sind dagegen eine Seltenheit[1]), und erst neuerdings wurde ein größeres Vorkommen von grün verfärbbaren Amethysten entdeckt[2]).

Von der Mine Montezuma, 37 Meilen vom Rio Prado, Minas Geraes, Brasilien, lag durch Freundlichkeit von Herrn Direktor Sampaio, Rio de Janeiro, ein Amethystbruchstück mittlerer Färbung vor, dessen Absorptionsspektrum für den ordentlichen Strahl (Fig. 1, Kurve *a*) Maxima im grüngelb zwischen 500 und 600 mμ und im UV bei 350 mμ zeigt. Erhitzung des Kristalls in Luft auf 510° C läßt die Farbe verschwinden. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur hat der Amethyst sich lebhaft grün gefärbt. Es besteht nur noch ein Maximum im äußersten Rot (Kurve *b*). Die gleiche Erhitzung in Wasserstoff entfärbt dagegen den Kristall vollständig (Kurve *c*). — Erneute Oxydation läßt die grüne Farbe nicht wieder auftreten.

Die Absorptionskurven für ε zeigen den gleichen Verlauf.

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg.

H. Rose und J. Lietz.

Eingegangen am 19. Juli 1954.

[1]) Bauer-Schlossmacher: Edelsteinkunde, S. 663. Leipzig 1932.
[2]) Pough, Fr. H.: The Jewelers' Circular-Keistone, April 1954.

Kristallchemische Ergebnisse an Phasen aus B-Elementen.

Die Struktur von InS wurde aus Einkristallen bestimmt und lautet:

$D_{2h}^{12} - Pmnn$; $a = 3{,}93_2$ kX; $b = 4{,}43_4$ kX; $c = 10{,}62_1$ kX (Blättchennormale).

$Z = 8$ Atome je Elementarzelle.

4 In in 4 (g) mit $y = 0{,}125$, $z = 0{,}121$.

4 S in 4 (g) mit $y = -0{,}005$, $z = 0{,}355$.

Sie ist homöotyp zu HgCl ($D3_1$), (HgBr, HgJ); GeS (B16), (SnS, $SnPbS_2$); TlJ (B33).

Diese Beispiele lassen erkennen, daß bei der vorliegenden Struktur Durchdringungsbindung maßgebend ist, d.h., daß bei dem Kation auch noch die *d*-Elektronen an einer gitterartigen Ortskorrelation beteiligt sind. Dieser Fall tritt nämlich bevorzugt dann auf, wenn die Komponenten aus verschiedenen Horizontalreihen des periodischen Systems stammen, und das Kation das schwerere von beiden ist[1]).

Zu einem Symbol für die Ortskorrelation des GeS gelangt man wie folgt: Man halbiere die Kanten einer $a - b$-Masche der Elementarzelle und ziehe die beiden Diagonalen jeder Masche sowie deren Parallelen durch die Halbierungspunkte. Alle Schnittpunkte der Diagonalen und Parallelen miteinander bilden ein quasiquadratisches Netz mit 8 Plätzen je Kristallgittermasche. Stapelt man zehn solcher Elektronenplatznetze je *c*-Translation in geeigneter Weise übereinander, so gelangt man zu einer A 1-Korrelation, in der sich alle Valenz- und *d*-Elektronen des GeS unterbringen lassen. Nimmt man nun beispielsweise an, daß sich alle Atome von GeS gleichzeitig in Oktaederlücken einer A 1-Konfiguration der genannten Elektronen befinden, so folgt die spezielle Lage der Atome in der Zelle aus dem Ortskorrelationsvorschlag. Die Frage, warum die Atomlagen von InS und von HgCl nicht ganz so einfach zu verstehen sind, soll in der Hauptmitteilung erörtert werden.

Im folgenden mögen noch die Translationsgruppen einiger Phasen mitgeteilt werden, über deren Struktur wir später berichten wollen. Die Maßzahlen beziehen sich auf kX.

In_2Se:	$a = 4{,}065$	$b = 12{,}24$	$c = 15{,}23$	
In_2Te:	$a = 4{,}45$	$b = 12{,}59$	$c = 15{,}32$	
SiAs:	$a = 21{,}0$	$b = 3{,}7$	$c = 9{,}7$	$\beta = 45{,}0°$
GeAs:	$a = 22{,}08$	$b = 3{,}77$	$c = 9{,}43$	$\beta = 43{,}97°$
GaTe:	$a = 23{,}76$	$b = 4{,}068$	$c = 10{,}46$	$\beta = 45{,}4°$
$GeAs_2$:	$a = 3{,}714$	$b = 10{,}10$	$c = 14{,}71$	
In_2Te_5:	$a = 4{,}37$	$b = 16{,}08$	$c = 13{,}34$	$\beta = 92{,}05°$
InSe:	$a = 4{,}01_5$		$c = 25{,}00$	(rhomboedrisch)
In_4S_5:	$a = 9{,}08_5$	$b = 3{,}87_1$	$c = 17{,}65_1$	$\beta = 108{,}15°$

Stuttgart, Max-Planck-Institut für Metallforschung.

Konrad Schubert, Erhard Dörre und Eberhard Günzel.

Eingegangen am 1. September 1954.

[1]) Schubert, K.: Z. Metallkunde 44, 254 (1953).

Untersuchungen über zwischenmolekulare Bindungen durch intermolekulare Resonanzmesomerie.

III. Optische und dielektrische Untersuchungen an der Molekelverbindung s-Trinitrobenzol-Hexamethylbenzol[1]).

s-Trinitrobenzol (TNB) gibt mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen (KWS) (Naphthalin, Anthracen, Diphenylpolyenen, Hexamethylbenzol usw.) stabile, gefärbte Molekelverbindungen (MV) mit einer für die MV charakteristischen Absorptionsbande und einer Bindungsenergie von einigen Kilokalorien[2]). Die Bindung beruht in erster Linie auf der polarisierenden Wirkung der stark polaren Nitrogruppen auf die leicht polarisierbaren π-Elektronen der KWS[3]), dazu

kommen Störungseffekte 2. Ordnung und ein Bindungsanteil durch intermolekulare Resonanz[4]). Die charakteristische Absorption hat ihre Ursache in einer Überführung der Mesomerie

$$\text{TNB} \ldots \text{KWS} \leftrightarrow \text{TNB}^{(-)} \ldots \text{KWS}^{(+)} \qquad (1)$$

von einer im Grundzustand überwiegend unpolaren intermolekularen Elektronenverteilung in eine polare Bindung im angeregten Zustand durch Übertritt eines Elektrons vom KWS zum TNB[4]). Aus dem Ergebnis der Messungen des Dipolmoments von TNB in geschmolzenem Naphthalin[5]) wurde gelegentlich der Schluß gezogen[6]), daß bereits im Grundzustand die Mesomerie (1) weitgehend zugunsten der polaren Form liegt.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde durch dielektrische Präzisionsmessungen an verdünnten Lösungen der MV das Dipolmoment der MV ermittelt; außerdem wurden auf

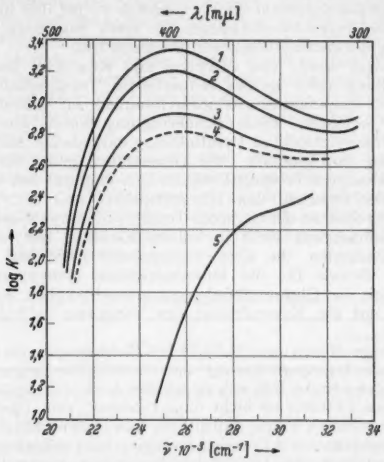


Fig. 1. Absorptionskurven von TNB—HMB in CCl_4. *1* Absorption der reinen MV (berechnet aus *2* und *3*); *2* und *3* scheinbare Absorption verdünnter Lösungen bei 20° C; *4* Lösung *3* bei 40° C; *5* TNB in CCl_4. Assoziationsgrad: Kurve 2: 58%, Kurve 3: 38%, Kurve 4: 27%.

optischem Wege die Gleichgewichtskonstante $\mathfrak{K}$, die Bindungsenergie ΔH und die Lage und Höhe der charakteristischen Bande von MV des TNB mit KWS gemessen. Die gemessenen kleinen Dipolmomente zeigen eindeutig, daß im Grundzustand die unpolare Mesomeriestruktur überwiegt und die intermolekulare Resonanz zur Bindungsenergie nur wenig beiträgt. Wir geben in Tabelle 1 die Daten der Verbindung TNB-Hexamethylbenzol (HMB).

Tabelle 1.

$\mathfrak{K}_c = 7{,}10\ (\text{mol/l})^{-1}$	$\mu_{AB} = 0{,}90\,D$
$\Delta G = -1{,}14$ kcal	$\tilde{\nu}_{max} = 25400\ \text{cm}^{-1}$
$\Delta H = -4{,}49$ kcal	$\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{\frac{1}{2}} = 2750\ \text{cm}^{-1}$
$T \cdot \Delta S = -3{,}35$ kcal	$\varkappa_{max} = 2200$
	$f = 0{,}063$

Fig. 1 zeigt die Absorption einiger Lösungen der MV in CCl_4 und die daraus berechnete Absorptionsbande der reinen MV. Die Übergangswahrscheinlichkeit der MV-Absorptionsbande ($f = 0{,}063$) stimmt innerhalb der Genauigkeit solcher Rechnungen mit der quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeit überein, die man aus dem gemessenen Dipolmoment unter der theoretisch gestützten Annahme erhält, daß sich die Ringebenen des TNB und des HMB parallel mit einem Abstand von etwa 3,2 Å legen[7]) und das Moment des „charge transfer"-Vorganges in Richtung der Symmetrieachse senkrecht zu den Ringebenen zeigt. Der polare Mesomerieanteil im Grundzustand beträgt etwa 4%. Die Verhältnisse liegen also ganz analog wie bei der MV des Chloranils mit HMB[1]).

Die Ergebnisse weiterer entsprechender Untersuchungen, auch an den MV des TNB mit Naphthalin, Durol und Stilben, werden in Kürze in der Zeitschrift für Elektrochemie mitgeteilt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir sehr für ihre Unterstützung, durch die die Untersuchungen ermöglicht wurden. Den Farbwerken Hoechst möchten wir für die Überlassung von Chemikalien auch an dieser Stelle bestens danken.

Würzburg, Physikalisch-Chemische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.

G. Briegleb und J. Czekalla.

Eingegangen am 24. Juli 1954.

[1]) Briegleb, G., u. J. Czekalla: II. Mitt. Z. Elektrochem. **58**, 249 (1954).

[2]) Siehe Zitat [2]) der II. Mitt. Vgl. auch G. Briegleb in „Moosbacher Vorträge über zwischenmolekulare Kräfte". Karlsruhe: Braun 1949.

[3]) Die Bedeutung der π-Elektronen für die intermolekulare Bindung wurde erstmalig in den unter [2]) zitierten Arbeiten behandelt und der Begriff der π-Komplexe geprägt. Erst später wurden von M. J. S. Dewar (J. Chem. Soc. [London] **1946**, 406) ähnliche Vorstellungen entwickelt.

[4]) II. Mitt. Zitat [3]), [6]), [7]).

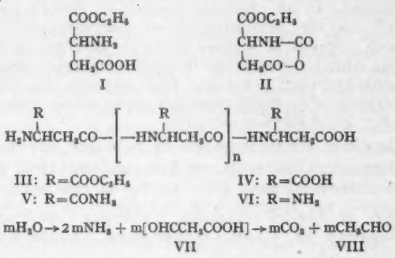
[5]) Briegleb, G., u. J. Kambeitz: Z. physik. Chem. [B] **25**, 251 (1934).

[6]) Weiss, J.: J. Chem. Soc. [London] **1942**, 245.

[7]) Briegleb, G.: Zwischenmolekulare Kräfte. Stuttgart: Ferdinand Enke 1937. — Mulliken, R. S.: a. a. O.

Synthese der β-Poly-DL-Asparaginsäure.

Synthesen monotoner ω-Polypeptide der natürlichen α-Aminodicarbonsäuren sind bisher nicht bekannt. Es ist uns jetzt gelungen, eine Synthese der β-Poly-DL-Asparaginsäure (IV) zu verwirklichen. DL-Asparaginsäure-α-äthylester (I) ließ sich in Dioxan oder Tetrahydrofuran mit Phosgen zum inneren Anhydrid des N-Carboxy-DL-asparaginsäure-α-äthylesters (II) umsetzen. Diese Substanz, die als ein mit Kristallen durchsetztes, zähes Öl anfiel, verhält sich den Leuchsschen Anhydriden vollkommen gleich: beim Erwärmen im Vakuum erfolgt bereits bei 80 bis 100° eine polymere Umsetzung, die nebst CO_2-Entwicklung zur Bildung des Äthylesters der β-Poly-DL-Asparaginsäure führt (III). Die polymere Umsetzung des Anhydrids (II) läßt sich auch in Pyridin bei 40° durchführen, doch ist die Ausbeute in diesem Fall sehr schwach.



Der nach der Hitzepolymerisation gewonnene Polyester (III) stellt eine glasartige, gelbsichtige Substanz dar, die zu einem farblosen Pulver zerrieben werden kann; sie zeigt eine positive Biuret- und Ninhydrinreaktion. Die Konstitution des Polyesters, d.h. die Anwesenheit von β-Asparagylbindungen, ließ sich nach einer bereits erprobten Methode[1]), wie folgt, beweisen: der Ester wurde mit flüssigem Ammoniak zum Polyamid (Poly-DL-Isoasparagin, V) umgesetzt, das dann dem Hofmannschen Abbau (V→VI) und einer gleich darauffolgenden Säurehydrolyse unterworfen wurde. Als Abbauprodukt erschien Acetaldehyd (VI→VII→VIII), während α · β-Diaminopropionsäure, deren Entstehung α-Asparagylbindungen anzeigen würde[1]), im Hydrolysat nicht aufzufinden war.

Die Verseifung des Polyesters erfolgte durch Schütteln mit n-Kalilauge; dann wurde die Poly-DL-Asparaginsäure bei p_H 6 in Form ihres schwerlöslichen Kupfersalzes abgesondert und daraus mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Nach der Gefriertrocknung ihrer dialysierten wäßrigen Lösung fiel die β-Poly-DL-Asparaginsäure als eine schneeweiße, in Wasser äußerst leicht lösliche, flaumartige Substanz an. Sie zeigt eine positive Biuret- und Ninhydrinreaktion. Auf Grund ihres Aminostickstoffwertes (van Slyke) ließ sich ein durchschnittliches Molekulargewicht von 4670 berechnen; dies entspricht einer durchschnittlichen Gliederzahl von rund 40.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint in den Acta Chim. Hung.

Budapest, Organisch-Chemisches Institut der Universität.

V. BRUCKNER, T. VAJDA und J. KOVÁCS.

Eingegangen am 30. August 1954.

[1]) KOVÁCS, J., u. I. KÖNYVES: Naturwiss. **41**, 333 (1954).

Studies on the Reversible Inhibition of β-Amylase by Cyanide.

The studies on the regeneration of β-amylase activity, inhibited by specific protein group reagents, have drawn considerable interest for the determination of the nature of groups present in the enzyme, responsible for its activity. The inactivation of β-malt amylase by ascorbic acid, dihydroxy maleic acid and reductone was studied by HANES[1]) who found that the regeneration of the activity of the inhibited enzyme could be effected by the use of both oxidising and reducing agents. WEILL and CALDWELL[2]),[3]) used specific protein group reagents in their studies on the inactivation of -malt and barley amylases and confirmed that free sulfhydryl and tyrosine groups are responsible for the enzyme activity. MYRBACK and PERSSON[4]),[5]) found that the basic groups of β-amylase are responsible for its inactivation with heparin and sodium dodecyl sulphate.

This work is rather a continuation of the work of ROY and UNDERKOFLER[6]) who found that β-amylase free from α-amylase was completely inhibited when treated with 0·1% sodium cyanide solution. In the present study attempts were made to regenerate the activity of the inhibited β-amylase. Purified samples of barley and wheat amylases were used in this work. 0·1 per cent solution of sodium cyanide was found to inhibit completely the activities of both the enzymes. The cyanide inhibited enzymes were precipitated at 5° C. by acetone at 60% concentration by volume and dried in vacuum. The precipitated and dried product, in which β-amylase activity was found to be nil, was dissolved in water and treated with 50 vol. hydrogen peroxide (0·5 cc. per 10 mg. inhibited enzyme) and kept at room temperature for one hour and then chilled to − 5° C. and the protein was precipitated with chilled acetone (60% conc.) and centrifuged at 5° C. The precipitate was washed with acetone and dried in vacuum and its activity was determined. In all cases the method of KNEEN and SANDSTEDT[7]) for the determination of β-amylase activity, was followed. 80—90% regeneration of activity of both the cyanide inhibited β-amylases of wheat and barley, was effected by using hydrogen peroxide. This supports the presence in the enzymes of an easily reducible group which is also responsible for the β-amylase activity.

Details of the findings will be published elsewhere.

Thanks are due to Dr. B. C. GUHA, Dr. D. K. ROY and Dr. S. C. ROY for their kind interest in this work.

Dept. of Applied Chemistry, University College of Science & Technology, 92, Upper Circular Road, Calcutta-9, India.

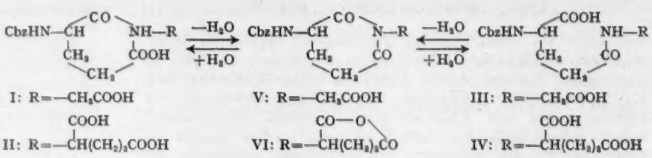
A. K. GHOSH.

Eingegangen am 3. September 1954.

[1]) HANES, C. S.: Biochemic. J. **29**, 2588 (1935).
[2]) WEILL, C. E., and M. L. CALDWELL: J. Amer. Chem. Soc. **67**, 212 (1945).
[3]) WEILL, C. E., and M. L. CALDWELL: J. Amer. Chem. Soc. **67**, 214 (1945).
[4]) MYRBACK, K., and B. PERSSON: Ark. Kemi **4**, 531 (1952).
[5]) MYRBACK, K., and B. PERSSON: Ark. Kemi **5**, 477 (1953).
[6]) ROY, D. K., and L. A. UNDERKOFLER: Cereal Chem. **27**, 404 (1950).
[7]) KNEEN, E., and R. M. SANDSTEDT: Cereal Chem. **18**, 237 (1941).

Innermolekulare α-γ-Transpeptidierung von Glutamylpeptiden.

Es wurde gefunden, daß die N-Carbobenzoxy-Derivate ($C_6H_5CH_2OOC{=}Cbz$) der strukturisomeren Dipeptide α-L-Glutamylglycil (I) und γ-L-Glutamyl-glycin (III), weiterhin α-L-Glutamyl-L-glutaminsäure (II) und γ-L-Glutamyl-L-glutaminsäure (IV) durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (15 min, 100°) zu ringgeschlossenen, sekundären Säureamiden (2.6-Diketopiperidin-Derivaten) umgewandelt werden können. Aus I und III entsteht die Anhydroverbindung V (Schmp. 108 bis 109°), aus II und IV die Bisanhydroverbindung VI (Schmp. 188°). Die Verbindungen V und VI ließen sich durch einen geringen Überschuß von N-Natronlauge bei Raumtemperatur zu einem Gemisch der strukturisomeren N-Carbobenzoxy-dipeptide aufspalten (V→I und III; VI→II und IV).



Diese Befunde bestätigen somit, daß strukturisomere α- und γ-Glutamylpeptide über gemeinsame 2.6-Diketo-piperidinderivate bis zu einem gewissen Gleichgewicht ineinander umgewandelt, d.h. innermolekular transpeptidiert werden können. Das Gleichgewicht ist im Gemisch — bei den hier angewandten Versuchsbedingungen — stark zugunsten (etwa 10:1) der γ-Glutamylkomponente verschoben.

Unlängst wurde von CLAYTON und KENNER[1]) über die Umwandlung einer in ein N-tosyliertes Tetrapeptid-cyclohexylamid eingebauten α-Glutamylbindung zur γ-Glutamylbindung berichtet. Diese Isomerisierung wurde über eine mittels Thionylchlorid in Pyridinlösung dargestellte Anhydroverbindung durchgeführt. Die Beweisführung der Struktur des isomerisierten Produktes stützte sich bloß auf den Unterschied, der zwischen den Ultrarotspektra und den Dissoziationsexponenten der isomeren Tetrapeptidderivate bestand. Diese Beobachtung steht in vollem Einklang mit unseren Versuchsbefunden, die aber weitergehend nicht nur einen strengen Beweis für die innermolekulare Isomerisierungsmöglichkeit der Glutamylbindungen erbracht haben, sondern zugleich auf die Reversibilität des Vorganges ($\alpha \rightleftarrows \gamma$) hindeuten.

Die Frage, ob nun unter biologischen Bedingungen eine derart verlaufende Transpeptidierung der Glutamylbindungen eine Rolle spielen könnte, läßt sich einstweilen noch nicht beantworten. Dieses Problem ist nicht ohne Interesse, zumal unlängst darauf hingewiesen wurde, daß mit der Anwesenheit von γ-Glutamylbindungen auch in Eiweißen ernst gerechnet werden sollte[2]). Daß sich übrigens eine Isomerisierung der Glutamylbindungen *in vitro* auch bei höheren Polypeptiden durchführen läßt, soll am Beispiel der α-Polyglutaminsäure später gezeigt werden.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint in den Acta Chim. Hung.

Budapest, Organisch-Chemisches Institut der Universität.

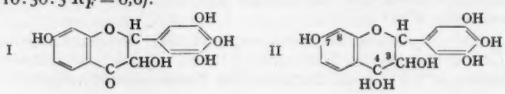
J. KOVÁCS, K. MEDZIHRADSZKY und V. BRUCKNER.

Eingegangen am 30. August 1954.

[1]) CLAYTON, D. W., u. G. W. KENNER: Chem. and Ind. **1953**, 1205.
[2]) KANDEL, I., M. KANDEL, J. KOVÁCS u. V. BRUCKNER: Naturwiss. **41**, 281 (1954). — KOVÁCS, J., I. KANDEL, M. KANDEL u. V. BRUCKNER: Experientia [Basel], im Druck.

Umwandlung des Dihydro-robinetins in das zugehörige Anthocyanidin.

Das vor kurzem von K. FREUDENBERG und L. HARTMANN[1]) im Holz von Robinia pseudacacia aufgefundene Dihydrorobinetin I läßt sich in Gegenwart von Platinoxyd und Wasserstoff leicht in das kristallisierende 3.4.7.3′4′5′-Hexaoxyflavan II überführen (Hexacetat Schmp. 152°, Tetramethyläther Schmp. 231°). Das farblose, wasserlösliche Hexaoxyflavan verwandelt sich mit heißer verdünnter Salzsäure fast augenblicklich in ein rötliches unlösliches Produkt und schließt sich hiermit der Gruppe der Catechine an. Gleichzeitig kann es als ein Leucoanthocyanidin betrachtet werden. Tatsächlich entsteht beim Erhitzen mit 2n Salzsäure während 20 min außer den genannten Kondensationsprodukten die rote Lösung des entsprechenden Anthocyanidins, des 3.7.3′4′5′-Pentaoxyflavyliumchlorids. Dieses wurde aus Resorcinaldehyd und ω-3.4.5-Tetraacetylacetophenon mit Chlorwasserstoff in Ameisensäure synthetisiert (Ausbeute 20%). Die R_F-Werte des aus Dihydro-robinetin und des synthetisch gewonnenen Anthocyanidins stimmen überein. (m-Kresol/Eisessig/5,5n-Salzsäure 1:1:1 $R_F = 0{,}75$; Wasser/Eisessig/konz. Salzsäure 10:30:3 $R_F = 0{,}6$).



Ein der Substanz II isomeres Leucoanthocyanidin, das 3.4.7.8.3'4'-Hexaoxyflavan, haben unlängst KING und BOTTOMLEY[2]) beschrieben. Auch Dihydroquercetin (Tsugaresinol) läßt sich hydrieren. Dabei entsteht 3.4.5.7.3'.4'-Hexaoxyflavan.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

KARL FREUDENBERG und DAVID G. ROUX.

Eingegangen am 12. August 1954.

[1]) FREUDENBERG, K., u. L. HARTMANN: Liebigs Ann. Chem. **587**, 207 (1954).
[2]) KING, F. E., u. W. BOTTOMLEY: J. Chem. Soc. [London] **1954**, 1399.

Abbau der Actinomycine zu Desamino-actinomycinen.

Die *Actinomycine*, von denen man bis jetzt sieben einheitliche, kristallisierte Vertreter kennt[1]), sind Chromopeptide, die durch 10%ige Salzsäure schon bei 20° unter Verlust der antibiotischen, cytostatischen und toxischen Wirkung hydrolysiert werden. Der erste Schritt dieser milden Hydrolyse besteht in einer Abspaltung von 1 Mol Ammoniak unter Bildung ziegelroter Verbindungen, die wir als *Desaminoactinomycine* bezeichnen. Aminosäuren werden dabei noch nicht freigesetzt.

Eingehender untersucht haben wir zunächst den Abbau des *Actinomycins* C_3. Das hierbei entstehende *Desaminoactinomycin* C_3 kristallisiert in ziegelroten Rhomben vom Schmp. 239°, $[\alpha]_D^{20}$: $-91° \pm 2°$ ($c = 0{,}25\%$ in Methanol). Tabelle 1 bringt einen Vergleich des *Actinomycins* C_3 mit seinem ersten Abbauprodukt.

Tabelle 1. *Vergleich von Actinomycin C_3 mit Desamino-actinomycin C_3.*

	Actinomycin C_3	Desamino-actinomycin C_3
Elementaranalyse	C 59,61 H 6,93 N 12,83	C 59,06 H 7,20 N 11,86
$[\alpha]_D^{20}$ in Methanol	$-321°$ ($\pm 10°$)	$-91°$ ($\pm 2°$)
Acetylierung	kein Acetat	Monoacetat Schmp. 235°
Methylierung	keine Reaktion	Monomethyläther Schmp. 240°
Farbreaktion mit Zinn-II-chlorid	gelb	tiefgrün
Titan-III-chlorid in Methanol[2])	blaßgelb	blaugrün
Konz. Salzsäure	Halochromie	keine Halochromie
Verdünnungstest (*St. aureus*)	1:10 000 000	1:75 000

Ein charakteristischer Unterschied zwischen beiden Verbindungen besteht darin, daß sich *Desamino-actinomycin* C_3 in einen kristallisierten *Monomethyläther* und ein kristallisiertes *Monoacetat* überführen läßt, während *Actinomycin* C_3 weder ein Acetat noch einen Methyläther bildet. Das Abbauprodukt enthält demnach im Gegensatz zum Ausgangsmaterial eine *Oxygruppe*, die offenbar an die Stelle des als Ammoniak abgespaltenen Stickstoffs getreten ist. Da *Desaminoactinomycin* C_3 seiner potentiometrischen Titration nach weder Carboxy- noch Amino- bzw. Methylamino-Gruppen enthält, bleibt der Peptidteil des Actinomycins C_3 beim Übergang in die Desamino-Verbindung anscheinend intakt.

Die Actinomycine sind schwache, einsäurige Basen[3]), die sich mit 10%iger Salzsäure aus ihrer gelben Ätherlösung unter Farbumschlag nach rot ausschütteln lassen. Die noch schwächer basischen *Desamino-actinomycine* zeigen dagegen keine Halochromie. Im Gegensatz zu den Actinomycinen bilden sie mit Zinn-II-chlorid tiefgrüne Reduktionsprodukte mit charakteristischen Absorptionsbanden. Ihre methanolische Lösung färbt sich auf Zugabe von Titan-III-chlorid blaugrün.

Daß der Übergang der Actinomycine in die Desaminoactinomycine mit einer Verringerung der Basizität, mit einer Veränderung des Absorptionsspektrums, mit dem Verlust der Halochromie sowie mit dem Auftreten einer Gruppierung verbunden ist, die mit Zinn-II-chlorid unter Bildung grüner Reduktionsprodukte reagiert, zeigt, daß die Hydrolyse am Chromophor der Actinomycine einsetzt. Möglicherweise wird dabei eine Aminochinon- in eine Oxychinon-Gruppierung umgewandelt, eine Vermutung, die durch das Ultrarot-Spektrum des *Actinomycins* C_3, des *Desaminoactinomycins* C_3 sowie dessen Methyläther gestützt wird. Läßt man 10%ige Salzsäure bei 80° auf *Desamino-actinomycin* C_3 einwirken, so zeigen sich im Papierchromatogramm des Hydrolysates neben Peptiden und Aminosäuren neue, rote Abbauprodukte, deren R_F-Werte kleiner sind als die des Ausgangsmaterials. Wird die Hydrolyse bis zum Verschwinden des Ausgangsmaterials ausgedehnt, so findet man in der Reaktionslösung sämtliche Aminosäuren des *Actinomycins* C_3.

Die roten Abbauprodukte, die sich aus Wasser nicht mit Chloroform ausschütteln lassen, enthalten mindestens eine Carboxygruppe. Da sie mit Zinn-II-chlorid die gleiche grüne Farbreaktion geben wie die *Desamino-actinomycine*, bleibt deren Chromophor bei der Hydrolyse anscheinend erhalten, während ihr Peptidteil mehr oder weniger weit abgebaut wird.

Das Ultrarot-Spektrum der *Actinomycine* zeigt eine Bande bei 5,70 μ, die einer Lacton- oder Estergruppe zugeordnet werden kann. Übereinstimmend damit fanden wir bei der Acetylbestimmung des *Actinomycins C* (saure Verseifung) etwa 1 Mol einer flüchtigen Säure mit dem R_F-Wert der Essigsäure (System: Butanol—Ammoniak). Da ferner bei der potentiometrischen Lactontitration des *Actinomycins* C mit 0,1 n methanolischer Lauge (4 Std; 40°)[4]) ein Verbrauch von 2,2 bis 2,5 Äquival. Lauge festgestellt wurde, sind im *Actinomycin* C noch zwei weitere Ester- bzw. Lacton-Gruppen vorhanden.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

HANS BROCKMANN und BURCHARD FRANCK.

Eingegangen am 17. Juli 1954.

[1]) BROCKMANN, H., u. H. GRÖNE: Naturwiss. **41**, 65 (1953). — Chem. Ber. **87**, 1036 (1954).
[2]) WEYGAND, F., u. E. CSENDES: Chem. Ber. **85**, 45 (1952).
[3]) BROCKMANN, H., u. E. MEYER: Chem. Ber. **86**, 1514 (1953).
[4]) Unter diesen Bedingungen wird *Actinomycin C* vollständig in ein gelbes Abbauprodukt von kleinerem R_F-Wert umgewandelt, ohne daß Veränderungen im Peptidteil eintreten.

Geomycin, ein neues, gegen gramnegative Bakterien wirksames Antibiotikum*).

Aus der Kulturlösung und dem Mycel von *Streptomyces xanthophaeus* (nov. spec.)[1]) konnten wir mit Hilfe eines gepufferten, schwach sauren Ionenaustauschers das kristallisierte Helianthat $(C_6H_{12}O_3N_2 \cdot C_{14}H_{15}O_3N_3S)_n$ eines neuen basischen Antibiotikums isolieren[2]), das wir *Geomycin* genannt haben. Potentiometrische Titration in Eisessig mit Perchlorsäure ergab für die freie Base das Äquivalentgewicht 147. Aus dem Alkaliverbrauch der in Wasser durchgeführten potentiometrischen Titration des Geomycinhydrochlorides errechnet sich unter der Annahme, daß nur eine Carboxygruppe vorhanden ist, das Mol-Gew. 1650 ± 165. Dementsprechend wäre $(C_6H_{12}O_2N_2)_{8-10}$ als vorläufige Bruttoformel des Geomycins anzusehen.

Die Titrationskurve des Geomycinhydrochlorides zeigt die Anwesenheit mehrerer, in ihrer Basizität unterschiedlicher Gruppen. Die schwächer basischen sind offenbar die nach VAN SLYKE erfaßbaren Aminogruppen des Antibiotikums (Amino-N 5,9%; Verhältnis Amino-N: Gesamt N annähernd 3:8); die stark basischen sind Guanidinogruppen, die sich durch positive Nitroprussid-Ferricyanid-Reaktion[3]) zu erkennen geben. *Farbreaktionen des Geomycins.* Ninhydrin: +; Elson-Morgan: +; Nitroprussid-Ferricyanid: +; Biuret: Hellblau; Maltol: —; Eisen-III-chlorid: —. Sakaguchi: schwach positiv. Die üblichen Reaktionen auf Kohlenhydrate sind sehr schwach. Mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin erfolgte keine Umsetzung.

Geomycin (aus kristallisiertem Helianthat) ist gegen *St. aureus* bis $1:1 - 3 \times 10^6$, gegen *Bact. coli* bis $1:2 - 5 \times 10^5$ wirksam. In den Farbenfabriken Bayer AG., Werk Elberfeld, wurde an einem von Dr. A. BOHNE hergestellten Präparat ferner eine Wirksamkeit im Plattentest gegen *Proteus*; *Pneumobact.* FRIEDLÄNDER; *Bact. lact. aerogenes*; *Bact. faecalis alcaligenes*; Typhus- und Paratyphusbakterien; Gärtner- und E-Ruhr-bakterien sowie gegen Influenzabakterien festgestellt. Weniger oder gar nicht gehemmt wurden *Enterococcen, Pneumococcen* und vergrünende *Streptococcen.* Dr. MARIANNE BOCK machte im Werk Elberfeld die bemerkenswerte Beobachtung, daß Geomycin bei der mit *Entamöba histolytica* infizierten Ratte gut wirksam ist. Geomycin wirkt wie Streptothricin und Neomycin nephrotoxisch.

Beim sauren Abbau unseres Antibiotikums entsteht Kohlendioxyd, Ammoniak, L-β-Lysin sowie eine neue, als *Geamin* bezeichnete Aminosäure $C_6H_{12}O_3N_4$. β-Lysin ist bereits als Abbauprodukt des Streptothricins[4]), Streptolins[5]), Viomycins[6]) und Roseothricins[7]) aufgefunden worden. Eine mit Geamin isomere, vielleicht mit ihm identische Aminosäure wurde kürzlich als Abbauprodukt des Roseothricins[7]) gefaßt.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

HANS BROCKMANN und HANS MUSSO.

Eingegangen am 7. September 1954.

*) XXVIII. Mitt. über Antibiotika aus Actinomyceten.

[1]) LINDENBEIN, W.: Arch. Mikrobiol. **17**, 378 (1952).

[2]) D.P. Nr. 913687 v. 23. 9. 1952. Farbenfabriken Bayer AG.

[3]) HORNE, R. E., u. A. L. POLLARD: J. Bacteriol. **55**, 231 (1948).

[4]) CARTER, H. E., W. R. HEARN, E. M. LANSFORD, A. C. PAGE, N. P. SALZMAN, D. SHAPIRO u. W. R. TAYLOR: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3704 (1952).

[5]) SMISSMAN, E. E., R. W. SHARPE, B. F. AYCOCK, E. E. VAN TAMELEN u. W. H. PETERSSON: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2029 (1953).

[6]) HASKELL, T. H., S. A. FUSARI, R. P. FROHARDT u. Q. R. BARTZ: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 599 (1952).

[7]) NAKANISHI, K., T. ITO u. Y. HIRATA: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2845 (1954).

Zur Photochemie der Chinone.

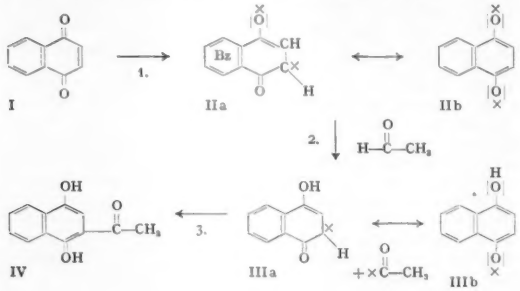
Die im photochemischen Primärakt entstehenden phototrop-isomeren Diradikale[1]) der Chinone[2]) können als *echte* Sauerstoffradikale geeignete H-Donatoren dehydrieren. Da belichtetes 1,4-Naphthochinon (I) außerdem ein Dimeres[3]) mit Cyclobutanstruktur bildet, vermuteten wir, daß das phototrop-isomere Diradikal I^{rad} des 1,4-Naphthochinons außer einer O-Radikalstelle eine zur Dimerisation führende O_2-affine C-Radikalstelle aufweise. Dementsprechend beobachteten wir an I^{rad} eine deutliche O_2-Affinität und Fähigkeit, O_2 auf α-Terpinen unter Bildung von Askaridol zu übertragen. Hiernach liegt in I^{rad} eine C-Radikalstelle vor.

Von den für I^{rad} denkbaren C- und zugleich O-radikalischen Grenzformeln sollte (wegen der Aromatisierungstendenz im Ring Bz) Formel IIa das Hauptgewicht besitzen. Nach Analogien — dem allgemein zu beobachtenden photochemischen Übergang von Chinonen in Hydrochinone[4]), der Photosynthese von o-Arylencyclosulfaten aus o-Chinonen und SO_2[2]), der Bildung entsprechender Hydrochinon-halbäther[5]) und Halbester[6]) beim Belichten von Chloranil, Phenanthrenchinon usw. mit geeigneten H-Donatoren — wäre für I^{rad} Formel IIb mit zwei O-Radikalstellen zu erwarten.

Da die Alternative zwischen IIa und IIb ebenso für die zugehörigen Semichinone IIIa und IIIb besteht, versuchten wir, die C- oder O-Radikalstellen in III (a oder b) durch Acetylradikale abzufangen, indem wir durch Belichten von I mit Acetaldehyd Semichinon III (a oder b) und Acetylradikal erzeugten. In den Reaktionsfolgen 1. bis 3. erhielten wir das bekannte 2-Acetyl-1,4-naphtho-hydrochinon (IV)[7]). Da eine Umlagerung des aus IIIb zu erwartenden Halbesters in das von uns mit 50% d. Th. gefaßte Produkt IV unter den Versuchsbedingungen nicht möglich ist, kann IV nur aus IIIa hervorgegangen sein; I^{rad} besitzt demnach im wesentlichen Formel IIa.

Analog lieferte 2-Methyl-naphthochinon (Vitamin K_3) das bei 135° schmelzende 2-Methyl-3-acetyl-naphthohydrochinon.

Unser Ergebnis führt zum Verständnis der Photochemie solcher Chinone, die wie p-Benzochinon[8]) beim Belichten mit Aldehyden die IV entsprechenden, im Kern acylierten Hydrochinone liefern. Hier reagieren phototrop-isomere Diradikale vom Typ IIa, die zugleich eine C- und eine O-Radikalstelle besitzen. Auf Grund der erheblich unter 1 liegenden Quantenausbeuten entstehen die Produkte analog der Folge 1. bis 3.



Für die photochemische Bildung der Hydrochinon-halbester[9]) aus Chinonen und Aldehyden R—CHO fanden wir ebenfalls Quantenausbeuten unter 1. Sie erfolgt demnach analog den Teilreaktionen 1 bis 3, jedoch über phototrop-isomere Diradikale, die je zwei O-Radikalstellen aufweisen.

In der Mesomerie der phototrop-isomeren Diradikale der Chinone zwischen rein O-radikalischen Grenzformeln von Typen wie IIb und gemischt C- und O-radikalischen Grenzformeln, wie IIa usw., wirken die zum Hydrochinonsystem führende Aromatisierungstendenz und die hohe Elektronenaffinität der O-Atome als entgegengesetzte Kräfte. Deren Resultante bestimmt offensichtlich das jeweilige Oxydationspotential der O-Radikalstellen bzw. die O_2-Affinität der C-Radikalstellen und entscheidet — sicher im Verein mit sterischen Einflüssen — (ob und) in welcher Grenzformel die Radikalstellen in der gezeigten Weise im Sinne einer Reaktionsformel lokalisierbar sind.

O- oder N-Radikalstellen haben die Tendenz, innerhalb der Mesomeriemöglichkeiten zu verschwinden und dabei die am wenigsten elektronen-affinen C-Radikalstellen freizumachen. So erklären wir die durch ein großes Beobachtungsmaterial gesicherte Regel, daß *phototrop-isomere Diradikale mit Ausnahme weniger Sonderfälle der oben behandelten Art mindestens eine C-Radikalstelle enthalten.*

Dem Fonds der Chemie sei für die Förderung dieser Untersuchung bestens gedankt.

Göttingen, Organisch-Chemisches Institut der Universität.

G. O. SCHENCK und G. KOLTZENBURG.

Eingegangen am 30. Juli 1954.

[1a]) SCHENCK, G. O.: Naturwiss. **35**, 28 (1948); **40**, 205, 229 (1953). — Z. Naturforsch. **3b**, 59 (1948).

[2a]) SCHENCK, G. O.: Z. angew. Chemie **62**, 481 (1950).

[2b]) SCHENCK, G. O., u. G. A. SCHMIDT-THOMÉE: Liebigs Ann. Chem. **584**, 199 (1953).

[3]) SCHÖNBERG, A., A. MUSTAFA, M. Z. BARAKAT, N. LATIF, R. MOUBASHER u. A. MUSTAFA: J. Chem. Soc. **1948**, 2126.

[4]) CIAMICIAN, G., u. P. SILBER: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1530 (1901).

[5a]) BENRATH, A., u. A. MEYER: J. prakt. Chem. **89**, 259 (1914).

[5b]) MOORE, R. F., u. W. A. WATERS: J. Chem. Soc. **1953**, 3405.

[6a]) KLINGER, H.: Liebigs Ann. Chem. **249**, 137 (1888).

[6b]) SCHÖNBERG, A., u. R. MOUBASHER: J. Chem. Soc. **1939**, 1430. — SCHÖNBERG, A., u. A. MUSTAFA: J. Chem. Soc. **1947**, 997.

[6c]) MOORE, R. F., und W. A. WATERS (J. Chem. Soc. **1953**, 238) zeigten, daß die von SCHÖNBERG und Mitarbeitern erhaltenen Additionsprodukte von o-Chinonen und Aldehyden entsprechend der KLINGERschen Formulierung Hydrochinonhalbester sind.

[7]) SPRUIT, C. J. P.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **66**, 655 (1947).

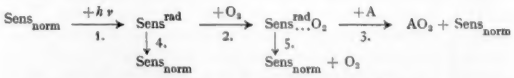
[8a]) KLINGER, H., u. W. KOLVENBACH: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1214 (1898).

[8b]) KLINGER, H., u. O. STANDKE: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1340 (1891).

[9]) SCHENCK, G. O., u. G. KOLTZENBURG: Z. angew. Chem. **66**, 475 (1954).

Zur Reaktion photochemisch angeregter Molekeln mit O_2.

Die durch Photosensibilisatoren (Sens) in Lösung bewirkte Addition von O_2 an Akzeptoren (A) zu (relativ) beständigen Produkten AO_2 heißt im folgenden „photosensibilisierte O_2-Übertragung", wenn gleichzeitig als A zugesetztes α-Terpinen noch durch Diensynthese mit O_2 Askaridol bilden kann. Diese Zwischenreaktionskatalyse läuft ab in der Reaktionsfolge 1. bis 3. mit den wesentlichen Nebenreaktionen 4. und 5.[1]),[2]).



Innerhalb der bisher studierten mannigfaltigen Variationen von A und von Sens fand sich ein interessanter Sonderfall: *Verbindungen, die sich als A und als Sens eignen*[3]),[4]). Dies gilt z. B. für die Verbindungen I und II der Tabelle 1: Als A liefern sie durch photosensibilisierte O_2-Übertragung AO_2 ($I_{norm}O_2$ bzw. $II_{norm}O_2$); als Sens vermögen sie α-Terpinen und O_2 zu Askaridol zu vereinigen.

Tabelle 1. *Sens mit A-Eigenschaften.*

Verbindungen I:	Anthracen[3]) 9,10-Diphenylanthracen, Tetracen, Rubren, 1,4-Diphenyl-cyclopentadien[4]).
Verbindungen II:	1,3-Diphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-isobenzofuran, 1,3-Diphenyl-5,6-dimethyl-4,7-dihydro-iso-benzofuran.

Tabelle 2. *Sens ohne A-Eigenschaften.*

Chlorophylle, Protoporphyrin, Hypericin, Methylenblau, Eosin, Acridin, Acenaphthylen.

In ihrer Rolle als Sens werden die Verbindungen I und II photochemisch angeregt (Rk. 1) unter Bildung kurzlebiger (Rk. 4) O_2-affiner phototrop-isomerer Diradikale $Sens^{rad}$ (I^{rad} bzw. II^{rad}). Diese reagieren extrem schnell (Rk. 2) mit O_2 zu ebenfalls kurzlebigen Verbindungen der Zusammensetzung $Sens^{rad}O_2$ ($I^{rad}O_2$ bzw. $II^{rad}O_2$), die den angelagerten O_2 auf zweierlei Weise wieder abgeben: entweder nach 3. durch Reaktion mit A oder nach 5. durch Zerfall.

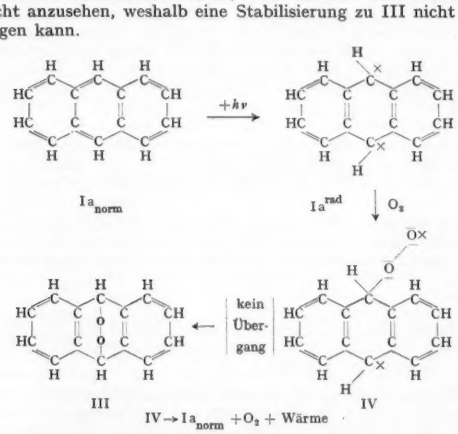
Belichtet man I und II für sich in Lösung unter O_2 *ohne* Zusatz, so zeigt sich folgender Unterschied:

Die Verbindungen I übertragen als Sens auf weitere Molekeln I (als A) den O_2 und erzeugen die Produkte $I_{norm}O_2$, die auch aus I mit Hilfe anderer Sens als O_2-Überträger gebildet werden. Bei den Verbindungen II führt dagegen die Reaktion $II^{rad}O_2 + II_{norm}$ zu zwei Molekeln der Bruttozusammensetzung (II + O), die nicht identisch zu sein brauchen[5]). Das analog Fall I zu erwartende, mit Hilfe anderer Sens zugängliche $II_{norm}O_2$ ist hier nicht zu beobachten.

Die aus I und II als Sens entstehenden kurzlebigen $I^{rad}O_2$ und $II^{rad}O_2$ sind Isomere der oben angegebenen beständigen $I_{norm}O_2$ und $II_{norm}O_2$, in die sie sich nach erster Erwartung umwandeln sollten. *Ein derartiger Übergang vom $Sens^{rad}O_2$-Typ in den AO_2-Typ war jedoch überraschenderweise bei I und II nicht zu beobachten* und ist entweder sehr selten oder überhaupt nicht möglich.

Das Ausbleiben des erwarteten Überganges wäre erklärt, wenn die Anlagerung von O_2 in $I^{rad}O_2$ und in $II^{rad}O_2$ anderswo erfolgte als in $I_{norm}O_2$ bzw. in $II_{norm}O_2$. Auf Grund kritischster Auswertung mannigfaltiger chemischer Indizien muß ich jedoch schließen, daß *die Anlagerung von O_2 in $I^{rad}O_2$ und $II^{rad}O_2$ an einer gleichen Stelle erfolgt wie in $I_{norm}O_2$ bzw. $II_{norm}O_2$*. Die Paradoxie des obigen Ergebnisses bleibt also vermehrt erhalten; sie sei am Beispiel des Anthracens (Ia) erläutert.

Ia und O_2 liefern bei Belichtung mit oder ohne anderen Sens in der Folge[3]) 1. bis 3. das Endoperoxyd III[6]) ($Ia_{norm}O_2$). Das kurzlebige $Ia^{rad}O_2$ müßte durch Grenzformel IV und deren mesomere beschrieben werden, doch ist dem Formelbild IV nicht anzusehen, weshalb eine Stabilisierung zu III nicht erfolgen kann.



Für die Erklärung des geschilderten Paradoxons sehe ich nur eine einzige Möglichkeit: *$Sens^{rad}O_2$ und $Sens_{norm}O_2$ besitzen Elektronenterme verschiedener Multiplizität, die nicht ineinander übergehen können.* Da $Sens_{norm}O_2$ keine ungepaarten Elektronen enthält, müssen dann $Sens^{rad}O_2$ und, wie einfach zurückzuführen, auch $Sens^{rad}$ eine Art von Diradikalen sein.

Somit ergibt sich für die beiden von mir nachgewiesenen kurzlebigen Zwischenprodukte der photosensibilisierten O_2-Übertragung folgendes, im Prinzip (wegen der sonst übereinstimmenden Merkmale) auch für die Sens ohne A-Eigenschaften wie Chlorophyll usw. (Tabelle 2) gültige Bild:

Die Sonderheiten des nur photochemisch erreichbaren elektronischen Anregungszustandes, die $Sens^{rad}$ kennzeichnen und von $Sens_{norm}$ unterscheiden, sind in $Sens^{rad}O_2$ im wesentlichen erhalten. Zwischen $Sens^{rad}O_2$ und $Sens_{norm}O_2$ bestehen analoge Energieunterschiede wie zwischen $Sens^{rad}$ und $Sens_{norm}$. Für $Sens^{rad}O_2/Sens_{norm}O_2$ existiert wegen der erforderlichen Änderung der Spins ebenso ein Übergangsverbot wie für $Sens^{rad}/Sens_{norm}$. (Die räumliche Lage der O—O-Gruppe in $Sens^{rad}O_2$ ist vermutlich eng definiert und bei I und II so, daß ein Abbiegen in die für den Ringschluß erforderliche Lage zum Zerfall nach 5. führen muß.) $Sens^{rad}$ und $Sens^{rad}O_2$ sind thermisch aus $Sens_{norm}$ nicht zugänglich. Daher sind die Reaktionen 4., 3. und 5. *streng irreversibel* und führt die reversible Reaktion 2. über 3. bzw. 5. ebenfalls zu irreversiblem Verlust von $Sens^{rad}$. Hieraus erklärt sich die hohe Wahrscheinlichkeit[2a]) *aller* zum Verschwinden von $Sens^{rad}$ und von $Sens^{rad}O_2$ führenden Reaktionen und damit die extreme Kurzlebigkeit[7]) beider Verbindungsarten, die deshalb in Substanz nicht isoliert werden können.

Soweit photochemische Anregung organischer Verbindungen zu kurzlebigen O_2-affinen Diradikalen der von mir in den phototrop-isomeren Diradikalen studierten Art führt, kann die Reaktion mit O_2 wegen des obigen Paradoxons keine direkte oxydative Umwandlung der photochemisch angeregten Molekel zur Folge haben. Damit erklärt sich zu einem wesentlichen Teil die relativ hohe Lichtbeständigkeit[8]) der organischen Welt.

Die für die erste Dunkelreaktion der Photosynthese[1]),[2]) in den Pflanzen zur Diskussion gestellte Anlagerung von O_2 an das phototrop-isomere Diradikal $Chlorophyll^{rad}$ ist nun auch darin möglich, daß $Chlorophyll^{rad}O_2$ die photochemische Anregungsenergie noch enthält. Wieweit $Chlorophyll^{rad}$ und sonstige $Sens^{rad}$ mit anderen Reaktionspartnern wie Chinon[9]) usw. ähnlich energiereiche Zwischenverbindungen bilden, die als Konkurrenten von $Chlorophyll^{rad}O_2$ bei mehr oder weniger anaerober Photosynthese eine Rolle spielen könnten, sollen weitere Untersuchungen klären.

Für die Durchführung von Versuchen sei den Herren B. Erbrich, E. Finger und K. H. Ritter auch an dieser Stelle gedankt.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.
G. O. Schenck.

Eingegangen am 5. August 1954.

[1]) Schenck, G. O.: Naturwiss. **35**, 28 (1948).
[2]) Schenck, G. O.: Naturwiss. **40**, 205, 229 (1953).
[2a]) Vgl. [2]), insbesondere S. 236 unter 7.
[3]) Schenck, G. O.: Z. Elektrochem. **57**, 675 (1953).
[4]) Schenck, G. O., W. Müller u. H. Pfennig: Naturwiss. **41**, 374 (1954).
[5]) Schenck, G. O.: Liebigs Ann. Chem. **584**, 156 (1953).
[6a]) Dufraisse, Ch., u. A. Etienne: C. R. Acad. Sci. Paris **201**, 280 (1935). — Dufraisse, Ch., u. M. Gerard: C. R. Acad. Sci. Paris **201**, 428 (1935).
[6b]) Bowen, E. J., u. A. H. Williams: Trans. Faraday Soc. **35**, 765 (1939).
[7]) Schenck, G. O., K. G. Kinkel u. E. Koch: Naturwiss. **41**, 425 (1954).
[8]) Schenck, G. O., u. K. G. Kinkel: Naturwiss. **38**, 503 (1951).
[9]) Schenck, G. O., u. K. H. Ritter: Naturwiss. **41**, 374 (1954).

Identification of Phenols by Circular Paper Chromatography.

Identification of phenols and phenolic acids has been done by a number of workers[1]),[2]),[3]), on paper strip chromatograms using different spray reagents. Hossfeld[4]) has used the azodyes of the phenols for the separation of *o*, *m*, and *p* cresols using methyl ethyl ketone and water as the mobile solvent. The present investigation reports the use of indophenol dye as a spray reagent. The phenols and phenolic acids have been separated on a circular paper disc, using pentanol, acetic acid and water as solvent. This solvent mixture has been used by Swain[5]) in the chromatography of coumarins. Rutter's[6]) technique as modified by Giri and Rao[7]) has been employed in the present investigation.

Materials and reagents. Paper: Whatman filter paper No. 1 disc (27 cms diameter). *Solvents:* 1-pentanol, glacial acetic acid and water in the proportion of 4:1:5. The upper solvent layer was used. *Spray reagent:* 2,6-dichlorophenol-indophenol dye (0·1 gm) in 95% neutral alcohol (100 c.c.).

Method and results. A circular paper chromatogram (27 cms diameter) containing 5 µl of 1% alcoholic solutions of authentic samples of picric acid, gallic acid, hydroquinone, recorcinol, p-nitrophenol, salicylic acid, benzoic acid and cinnamic acid was run with the solvent in the manner already described[8]). The chromatogram after development was airdried till it was free from acetic acid fumes, and sprayed with the dye solution. Salicylic acid, benzoic acid and cinnamic acid developed pink colour, while bands due to gallic acid, hydroquinone and

recorcinol got completely bleached. Picric acid and nitrophenol remained yellowish green. The background had blue colour. The chromatogram is reproduced in Fig. 1.

When a similar chromatogram was sprayed with a mixture of the dye solution and silver nitrate (filtered), gallic acid and recorcinol showed brown colour, hydroquinone turned black and salicylic acid, benzoic acid and cinnamic acid remained pink. Picric acid and nitrophenol had the same yellowish green colour.

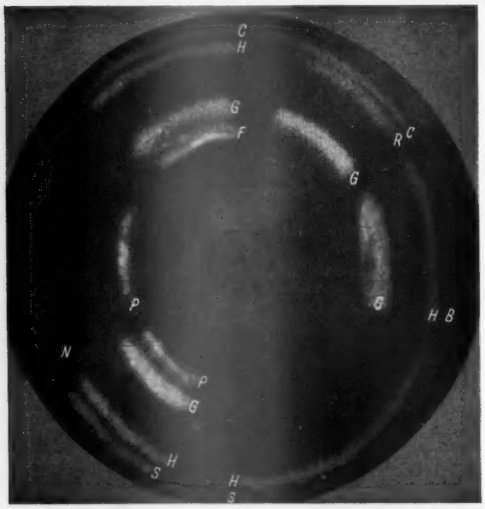


Fig. 1. A circular paper chromatogram of phenols and phenolic acids using indophenol dye. *P* picric acid; *G* gallic acid; *H* hydroquinone; *R* recorcinol; *N* p-nitrophenol; *S* salicylic acid; *B* benzoic acid; *C* cinnamic acid.

The author is grateful to Principal T. Barnabas for the guidance.

Department of Chemistry, Ahmednagar College, Ahmednagar, Deccan. India.

J. Barnabas.

Eingegangen am 10. August 1954.

[1]) Evans, R. A., W. H. Parr and W. C. Evans: Nature [London] **164**, 674 (1949).
[2]) Riley, R. F.: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5782 (1950).
[3]) Batesmith, E. C., and R. G. Westall: Biochim. et Biophysica Acta **4**, 427 (1950).
[4]) Hossfeld, R. L.: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 852 (1951).
[5]) Swain, T.: Biochemic. J. **53**, 200 (1953).
[6]) Rutter, L.: Nature [London] **161**, 435 (1948).
[7]) Giri, K. V., and N. A. N. Rao: J. Indian Inst. Sci. **34**, 95 (1952).
[8]) Airan, J. W., G. V. Joshi, J. Barnabas and R. W. P. Master: Anal. Chem. **25**, 659 (1953).

Versuch zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden in Pherogrammen.

Die lichtelektrische Auswertung von Alkaloidflecken auf Papierchromatogrammen oder Elektropherogrammen scheiterte bisher an der geringen Farbintensität der auf dem Papier durchführbaren Alkaloidreaktionen[1]). Man erhält jedoch mit vielen Alkaloiden eine meßbare Färbung, wenn man mit Phosphormolybdänsäure fällt, das überschüssige Fällungsmittel auswäscht und die zurückbleibenden Alkaloid-Phosphormolybdate mit einem Reduktionsmittel behandelt. Dabei entsteht Molybdänblau, das hinsichtlich seiner Farbe den häufig gemessenen Eiweiß-Farbstoff-Verbindungen entspricht.

Die Versuche, die grundsätzlich mit allen Alkaloiden durchführbar sind, sofern sie eine schwerlösliche Fällung mit Phosphormolybdänsäure geben und im elektrischen Feld unzersetzt wandern, wurden mit Atropin angestellt. Auf Streifen von 39×400 mm Filtrierpapier (Schleicher & Schüll 2043b) wurden in der Mitte nach Tränken mit Elektrolytflüssigkeit (10%ige Ameisensäure) mittels einer Feinpipette 50 bis 300 γ Alkaloid in alkoholischer Lösung als Strich aufgetragen, der etwa 3 cm der Streifenbreite einnahm[2]). Nach dreistündiger Elektrophorese wurden die Streifen an der Luft getrocknet, durch eine Lösung von 1 g Phosphormolybdänsäure p.A. in 2 ml konz. Salpetersäure und 98 ml Wasser gezogen und 10 min lang bei mäßiger Strömungsgeschwindigkeit in fließendem Wasser gewaschen. Zur Reduktion der Phosphormolybdate wurden die luftgetrockneten Streifen in ein Bad von 1 g Zinn-II-chlorid in 100 ml 3,8%iger Salzsäure getaucht und wieder an der Luft getrocknet. Die bei der Reduktion auf nahezu weißem Grund auftretenden blauen Zonen konnten nach Behandeln des Papieres mit der üblichen Mischung von α-Bromnaphthalin und Paraffin (1:1) mit dem Grassmannschen Auswertegerät (Bender & Hobein) photoelektrisch ausgemessen werden[3]). Um die Streifen schneller transparent zu erhalten, empfiehlt es sich, das Gefäß mit dem Paraffingemisch und den Pherogrammen kurz zu evakuieren.

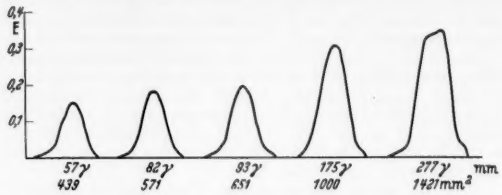


Fig. 1. Kurven aus den Extinktionswerten der Alkaloidzonen, ermittelt mit Elphor-Auswerte-Gerät (Bender & Hobein).

Die Flächen der Extinktionskurven ergeben ein Maß für den Alkaloidgehalt des Fleckes, der jeweils aus der aufgestellten Eichkurve zu entnehmen ist. Die Genauigkeit der Bestimmung läßt sich wesentlich erhöhen, wenn aus mehreren

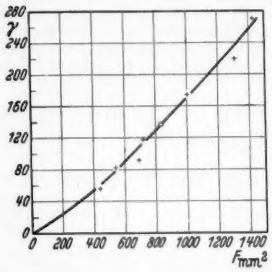


Fig. 2. Eichkurve für Atropin. Ordinate: Aufgetragene Mengen Atropin. Abszisse: Planimetrisch ermittelte Flächen der Kurven aus den Extinktionswerten. ○ Mittelwert von 10 Pherogrammen; + Einzelmessung.

Pherogrammen der Mittelwert errechnet wird. Die Blaufärbung der Zonen ist in α-Bromnaphthalin-Paraffin mehrere Tage unverändert haltbar.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg (Direktor: Prof. Dr. R. Dietzel).

P. H. List.

Eingegangen am 23. Juli 1954.

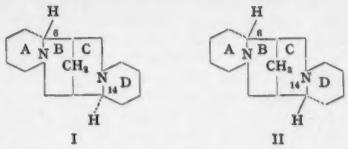
[1]) Deckers, W., u. J. Schreiber: Naturwiss. **40**, 553 (1953).
[2]) Graf, E., u. P. H. List: Arzneimittel-Forsch. **4**, 450 (1954).
[3]) Grassmann, W., K. Hannig u. M. Knedel: Dtsch. med. Wschr. **1951**, 333.

Zur Konfiguration der Lupinen-Alkaloide.

Umlagerung des Sparteins in α-Isospartein.

Neben dem Spartein als dem Hauptvertreter der Lupinen-Alkaloide mit 15 C-Atomen wurde gelegentlich noch ein weiteres, kristallisiertes Alkaloid gefunden, das sich mit α-Isospartein identisch erwies[1]). Spartein (I) und α-Isospartein (II) sind stereoisomer[2]) und unterscheiden sich nur

durch die Lage der H-Atome an den C-Atomen 6 und 14[3]) zur Methylenbrücke in der Mitte der Molekel.



Beide Verbindungen enthalten strukturell zwei in 1,3-Stellung verknüpfte Norlupinanringe. Um weiteren Einblick in den räumlichen Bau der genannten Verbindungen zu gewinnen, schien es von Interesse, die neuerdings über die Konfiguration der beiden Dekaline gewonnenen Erkenntnisse auch auf das Ringsystem des Norlupinans zu übertragen, so wie man auch die neuen Erkenntnisse über die Konstellation des Cyclohexans[4]) und seiner Derivate mit Erfolg auf den Piperidinring übertragen hat[5]). Demnach wären also zwei verschiedene Norlupinane denkbar, die beide aus Sesselformen aufgebaut sind. Die eine dieser beiden stereoisomeren Formen (trans-Norlupinan) würde analog dem trans-Dekalin gebaut sein, die zweite (cis-Norlupinan) würde dem cis-Dekalin von BASTIANSEN und HASSEL[6]) entsprechen. Während also beim trans-Norlupinan die Angliederung des zweiten Ringes nur mit äquatorialen Bindungen erfolgt, würde beim cis-Norlupinan der zweite Ring mit einer axialen und einer äquatorialen Bindung ansetzen. Die Tatsache, daß man bisher nur ein einziges Norlupinan gefunden hat, ließe sich damit erklären, daß der Stickstoff im Norlupinan-Ringsystem durchschwingen kann, wobei das energiereichere cis-Norlupinan in das energetisch begünstigte trans-Norlupinan übergeht. Dem einzig bekannten Norlupinan kommt danach die trans-Konfiguration zu.

Wenn man nun ausgehend von diesen Überlegungen die räumlichen Verhältnisse beim Ringsystem des Sparteins studiert, so zeigen hier Modellbetrachtungen, daß ein zur Methylenbrücke cis-ständiger Methinwasserstoff (an C_6 bzw. C_{14}) sowohl beim Vorliegen eines trans- wie eines cis-Norlupinanringes möglich ist, ein zur Methylenbrücke trans-ständiger Wasserstoff hingegen — immer ausschließlicher Aufbau aus Sesselformen vorausgesetzt — nur beim Vorliegen eines cis-Norlupinanringes. Das bedeutet weiter, daß von den drei möglichen stereoisomeren Sparteinen lediglich das α-Isospartein (II) aus zwei trans-Norlupinanringen konstruierbar ist. Unter Benutzung von cis-Norlupinan wäre theoretisch noch ein anderes Bauprinzip möglich, jedoch machen dies energetische und an den Molekelmodellen ersichtliche räumliche Gründe völlig unwahrscheinlich. Daß im α-Isospartein durchwegs Sesselformen vorkommen, konnte in jüngster Zeit durch Röntgenstrukturanalyse des Hydrats von PRZYBYLSKA und BARNES[7]) erwiesen werden.

Für das Spartein (I) selbst muß nun zufolge der trans-Ständigkeit des H-Atomes an C_{14} für die Ringe C und D ein cis-Norlupinan angenommen werden, wenn man an dem ausschließlichen Vorliegen von Sesselformen festhält. Dieser Aufbau aus einem trans- und einem cis-Norlupinan bedingt einen höheren Energieinhalt des Sparteins gegenüber dem α-Isospartein, wie ihn auch bereits WINTERFELD und RAUCH[8]) nur auf Grund der Kristallisationsfähigkeit des α-Isosparteins angenommen haben. Daß der cis-Norlupinanring im Spartein nicht ohne weiteres in den trans-Norlupinanring und damit das Spartein in das α-Isospartein übergeht, — also die relative Beständigkeit des Sparteins — läßt sich durch die Annahme erklären, daß durch die Verknüpfung der beiden Norlupinanringe in 1,3-Stellung ein Durchschwingen des Stickstoffs erschwert oder unmöglich gemacht wird.

Es erschien aber nach allem trotzdem aussichtsreich, die Umlagerung von Spartein in α-Isospartein unter energischeren Bedingungen zu versuchen. Durch längeres Erhitzen von Spartein mit frisch sublimiertem Aluminiumchlorid konnte bei der nachfolgenden Destillation ein Öl erhalten werden, das an der Luft zu kristallisieren begann und aus dem sich mit wäßrigem Aceton ein Kristallisat abscheiden ließ, das mit α-Isosparteinhydrat identisch war. Diese Umlagerung ist auch präparativ zur Darstellung des α-Isosparteins aus Spartein geeignet.

Für das kürzlich beschriebene β-Isospartein[9]) muß schließlich ein Aufbau aus zwei cis-Norlupinanringen in Betracht gezogen werden. Die modellmäßige Konstruktion eines solchen β-Isosparteins begegnet keinerlei Schwierigkeiten.

Eine ausführliche Analyse der räumlichen Verhältnisse bei den Lupinen-Alkaloiden und eine Beschreibung der Versuche erfolgt später in den Monatsheften für Chemie.

II. Chemisches Laboratorium der Universität Wien.

F. GALINOVSKY und P. KNOTH.

Eingegangen am 10. Juli 1954.

[1]) VALEUR, A.: C. R. Acad. Sci. Paris **167**, 163 (1918). — WINTERFELD, K., u. F. NITZSCHE: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **278**, 393 (1940). — MARION, L., u. N. J. LEONARD: Canad. J. Chem. **29**, 297 (1951). — MARION, L., F. TURCOTTE u. J. QUELLET: Canad. J. Chem. **29**, 22 (1951).

[2]) Literatur bis 1950 bei F. GALINOVSKY: Lupinen-Alkaloide und verwandte Verbindungen. In Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. 8, S. 258–260. Wien: Springer 1951. — MARION, L., u. N. J. LEONARD: Canad. J. Chem. **29**, 355 (1951).

[3]) Die Bezifferung des Ringsystems erfolgt hier nach COUCH, J. F.: J. Amer. Chem. Soc. **58**, 688 (1936).

[4]) Zusammenfassung siehe HASSEL, O.: Quart. Rev. **1953**, 221.

[5]) Zum Beispiel BOSE, A. K., u. D. K. P. CHANDHURI: Nature [London] **171**, 652 (1953).

[6]) BASTIANSEN, O., u. O. HASSEL: Nature [London] **157**, 765 (1946). — Tidsskr. Kjemi **6**, 70 (1946).

[7]) PRZYBYLSKA, M., u. W. H. BARNES: Acta Crystallogr. **6**, 377 (1953).

[8]) WINTERFELD, K., u. C. RAUCH: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **272**, 273 (1934).

[9]) MOORE, B. P., u. L. MARION: Canad. J. Chem. **31**, 187 (1953).

Die Resistenzentwicklung bei Meningokokken gegenüber Penicillin und Streptomycin und die Wirkung der Kombination dieser beiden Substanzen auf Meningokokken.

Die Behandlung bakterieller Infektionen mit Antibiotikakombinationen hat heute weitgehende Anerkennung gefunden. Die guten Behandlungsergebnisse beruhen auf einer Verbreiterung des Wirkungsspektrums, einer Verschiebung der Bakteriostase in Richtung auf die Bakterizidie und einer Verzögerung der Resistenzentwicklung. Klinisch hat die Kombination von Penicillin mit Streptomycin — in Deutschland unter dem Namen *Supracillin* bekannt — die größte Bedeutung gewonnen. Dem experimentellen Synergismus bei Streptokokken, Staphylokokken, Enterokokken sowie Coli- und FRIEDLÄNDER- und Diphtheriebakterien entsprechen positive Erfahrungen bei schweren Krankheitsbildern, wie Endocarditis, Peritonitis und Meningitis. Bei dieser Situation hielt ich es für angebracht, meine früheren Untersuchungen[1]) an Meningokokken über die Resistenzentwicklung gegenüber Penicillin und Streptomycin zu vervollständigen und die Wirkung der Kombination dieser beiden Substanzen auf Meningokokken näher zu analysieren.

1. In-vitro-Versuche.

a) Beim Penicillin ist die bakteriostatische Grenzdosis weitgehend abhängig von der Einsaatmenge. Beim Stamm D 96/47 verschob sich die bakteriostatische Grenzkonzentration von 1,0 IE/cm³ bei einer Einsaatmenge von 10^3 auf 10,0 IE/cm³ bei einer Einsaatmenge von 10^7. Subkulturen der makroskopisch klar gebliebenen Röhrchen zeigten, daß bei diesem Stamm selbst bei Konzentrationen bis zu 1000 IE/cm³ einzelne Keime noch tagelang überlebten, während bei anderen Stämmen schon mit 2,5 bis 0,1 IE/cm³ eine vollständige Bakterizidie erzielt wurde. An dem Stamm D 96/47 ließ sich auch das bei einigen Bakterien bereits bekannte „paradoxe Zonenphänomen" nachweisen, die Tatsache also, daß mit ansteigender Konzentration des Antibiotikums die bakterizide Wirkung bis zu einem Optimum zunimmt, um bei höheren Konzentrationen wieder abzufallen.

b) Bei der Einwirkung von Streptomycin auf Meningokokken bildeten sich regelmäßig streptomycinresistente Varianten. Selbst bei 1000 γ/ml wurden lebende Meningokokken gefunden.

c) Zur Darstellung der Kombinationseinwirkung von Penicillin und Streptomycin wurde die Absterbegeschwindigkeit der Meningokokken unter dem Einfluß der antibiotischen Substanzen verfolgt. Wie aus der Fig. 1 zu ersehen ist, führen bei großer Einsaatmenge 5 IE/ml Penicillin allein in den ersten 48 Std zu einer starken Dezimierung, nicht aber zu einer völligen Abtötung der Keime, so daß nach 4 Tagen wieder Zahlen erreicht werden, die nur wenig unter der ursprünglichen Inoculationsmenge liegen. 10 γ/ml Streptomycin zeigen lediglich einen geringen bakteriostatischen Effekt. Die Kombination der beiden Substanzen in den genannten Konzentrationen führt bereits nach 48 Std zu einer Sterilisierung der Nährlösung.

d) Die Tatsache, daß die Kombinationswirkung unabhängig von der Wachstumsphase zur Geltung kommt, konnte in einer weiteren Versuchsreihe nachgewiesen werden. Bei einer Bebrütungstemperatur von +4° C erwiesen sich Penicillin und Streptomycin als praktisch wirkungslos, während die Kombination eine deutliche Keimabnahme zeigte, die mit den Ergebnissen der bei 37° C gehaltenen Kultur etwa identisch war. Der Synergismus der Penicillin-Streptomycin-Kombination läßt sich also auch bei den der Penicillinwirkung weitgehend entzogenen, langsam wachsenden Keimen demonstrieren.

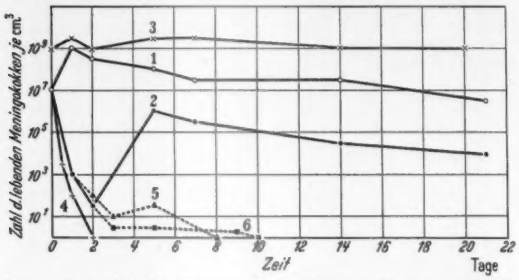


Fig. 1. Synergistische Wirkung von Penicillin + Streptomycin auf Meningokokken (Stamm D 96/47). *1* ○ Kein Antibiotikum (Kontrolle), *2* ● Penicillin 5 E/cm³, *3* × Streptomycin 10 γ/cm³, *4* + Penicillin 5 E/cm³ + Streptomycin 10 γ/cm³, *5* ▲ Penicillin 5 E/cm³; nach 24stündiger Bebrütung Zusatz von Streptomycin 10 γ/cm³, *6* ■ Penicillin 5 E/cm³, nach 48stündiger Bebrütung Zusatz von Streptomycin 10 γ/cm³.

2. In-vivo-Versuche an der weißen Maus (Fig. 2).

Alle unbehandelten Tiere erlagen der experimentellen Meningokokken-Infektion innerhalb von 3 Tagen. 10 IE Penicillin bzw. 500 γ Streptomycin boten keinen Schutz vor der tödlichen Infektion. Im Gegensatz hierzu waren diese Dosen

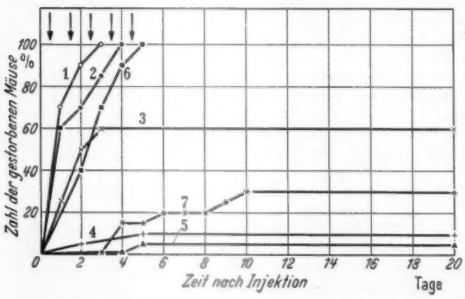


Fig. 2. Wirkung von Penicillin und Streptomycin bei alleiniger und kombinierter Anwendung auf die experimentelle Meningokokkensepsis der weißen Maus (Stamm D 96/47). *1* ○ Kein Antibiotikum (Kontrolle), *2* ● Penicillin 10 E i.p., *3* × Penicillin 25 E i.p., *4* + Penicillin 50 E i.p., *5* ▲ Penicillin 100 E i.p., *6* ■ Streptomycin 500 γ i.p., *7* ✱ Penicillin 10 E + Streptomycin 500 γ i.p.

bei kombinierter Anwendung im Stande, 70% der infizierten Tiere am Leben zu erhalten. Diese Ergebnisse stellen ein geradezu klassisches Beispiel für einen ausgesprochenen Synergismus dar. Während bei den gestorbenen Streptomycin-Tieren aber regelmäßig streptomycinresistente Meningokokken aus dem Herzblut gezüchtet werden konnten, hatten bei den gestorbenen Kombinationstieren die aus dem Blut isolierten Keime sowohl gegenüber Penicillin wie auch gegenüber Streptomycin ihre volle Empfindlichkeit behalten.

Diese experimentellen Ergebnisse berechtigen zu einer klinischen Prüfung der Penicillin-Streptomycin-Kombination bei der menschlichen Meningokokken-Infektion.

Norderney, Kinderklinik und Kinderheilstätte Seehospiz „Kaiserin Friedrich".

W. Goeters.

Eingegangen am 31. Juli 1954.

[1]) Goeters, W.: Naturwiss. **39**, 430 (1952). — Z. Hyg. **136**, 293, 456 (1953).

Gewässerchemie und Vorgänge in den Böden im Amazonasgebiet.

Für tropische Gebiete wurde bisher meist angenommen, daß es sich bei den Böden fast ausschließlich um Laterite handelt oder daß in ihnen vorherrschend Lateritisationsprozesse ablaufen. In der mir zugänglichen Literatur macht erst Richards[1]) darauf aufmerksam, daß in letzter Zeit dagegen im tropischen Asien und in Britisch-Guiana echte tropische Podsole nachgewiesen wurden, denen als Vegetationstyp in Britisch-Guiana der sog. Wallaba-Forest entspricht. Richards erwähnt auch im Amazonasgebiete, vor allem in der Region des Rio Negro, Zonen von „bleached sands", die als tropische Podsole aufgefaßt werden müssen.

Noch vor Kenntnisnahme des Werkes von Richards hatte ich im September 1952 eine limnologische Forschungsreise zum oberen Rio Negro ausgeführt zwecks Untersuchung des Problems der Bildung der tropischen Schwarzwässer, für welche der Rio Negro klassisches Gebiet darstellt. Es kommen hier Bäche mit kristallklarem Wasser und solche mit tiefrotbraunem „Schwarz"wasser nebeneinander vor. Diese Erscheinung ist schon von mehreren Reisenden beobachtet und beschrieben worden, so vor allem von Koch-Grünberg[2]), ohne daß das Problem jedoch einer Lösung zugeführt werden konnte.

Bei meinen Untersuchungen[3]) stellte sich heraus, daß die Klarwässer in Zonen entspringen, die mit üppigem amazonischem Hochwald, sog. „Mata da terra firme", bedeckt sind; die Schwarzwässer jedoch kommen aus den in den Hochwald eingesprengten Flecken der sog. „Caatingas", eines niederen lichten Waldes, der mit dem Wallaba-Forest Britisch-Guianas mehr oder weniger identisch ist. Der Boden der „Mata da terra firme" ist, wie meist in Amazonien, mehr lehmig-tonig, während es sich beim Boden der „Caatingas" um dauernassen, hellen, reinen Sand handelt.

In der Tabelle 1 sind einige Daten der chemischen Wasseranalyse eines Klarwasser- und eines Schwarzwasser-Quellbaches des Jandiá-Igarapé (bei der Mündung des Rio Caíarí-Uaupés in den Rio Negro) einander gegenübergestellt.

Tabelle 1.

Wassertyp	pH	Aluminium	Gesamt-Eisen	gelöst. SiO_2	N_2O_5	NH_3	$KMnO_4$-Verbrauch
Klarwasser	5,2	0	0,03 mg/l	3,5 mg/l	0,2 mg/l	0	9,9 mg/l
Schwarzwasser	≤4,1	+	0,15 mg/l	3,0 mg/l	0	++	92,3 mg/l

Das Klarwasser zeichnet sich, wie stets in Amazonien, durch völliges Fehlen von Aluminium aus, ein Zeichen, daß im Boden des Quellgebietes eines solchen Wassers Lateritisationsprozesse vor sich gehen (Wandern der Kieselsäure und Stationärbleiben von Aluminium und Eisen). Im Schwarzwasser ist jedoch Aluminium deutlich vorhanden. Es ist daraus zu schließen, daß in den „bleached sands" der Ursprungsgebiete solcher Schwarzwasserbäche, in den „Caatingas", die Entwicklung des Bodens zum Podsol führt (Wandern von Eisen und Aluminium und Stationärbleiben der Kieselsäure). Auch das Verhalten von Eisen und Kieselsäure in den angeführten Wässern zwingt zum gleichen Schlusse. Die chemische Untersuchung amazonischer Gewässer erbringt also auch den Nachweis des Vorhandenseins von Podsol in einem äquatorialen Tropengebiet.

Untersuchungen in anderen Teilen des brasilianischen Amazonasgebietes konnten ebenfalls das Vorhandensein von Aluminium in einigen Schwarzwässern, und nur in diesen, zeigen[4]),[5]). Schwarzwässer zeigen also — wenigstens im Amazonasgebiet — das Vorhandensein von Podsolierungsprozessen in ihren Quellgebieten an, während Klarwässer allgemein auf Lateritisierungsprozesse hindeuten.

Diese Verschiedenheit der Bodenentwicklung hängt dabei nicht von der Art des verwitternden Rohmaterials ab, das den Boden liefert: das Gebiet des oberen Rio Negro mit seinem Nebeneinander von Klar- und Schwarzwässern ist in seinem geologisch-mineralogischen Untergrund durchaus einheitlich (archaische Granite und Gneise), während aluminiumfreie Klarwässer — soweit bisher untersucht — außerdem sowohl in den Regionen der pliozän-pleistozänen Sedimente des tertiären amazonischen Süßwassersees[4]) als auch in den unteramazonischen Karbonstreifen[6]) mit Kalklagern und Diabasdurchbrüchen und auch in dem Gebiet der miozänen marinen

Sedimente mit Kalkschichten der Formation Pirabas[5]) vorkommen; in diesen Gebieten wurden aber auch wiederum stellenweise Schwarzwässer gefunden (außer in den unteramazonischen Karbonstreifen).

Die Entscheidung, ob sich ein Boden in Amazonien zu Laterit oder zu Podsol entwickelt, scheint vielmehr hauptsächlich, oder vielleicht sogar allein, von dem — topographisch bedingten — Wassergehalt, d.h. der Durchlüftung, desselben abzuhängen. Klarwässer entsprechen Böden mit besserer Durchlüftung. In ihnen liegt der Stickstoff in oxydierter Form als Nitrat vor; auch die dem Walde entstammende organische Substanz ist weitgehend oxydiert, was in niedrigen Werten des $KMnO_4$-Verbrauches zum Ausdruck kommt (vgl. Tabelle 1). In Schwarzwässern hingegen ist der Stickstoff zu Ammoniak reduziert, und die größere Menge der in anderer Richtung abgebauten organischen Substanz (Humussubstanzen, denen das Wasser seine braune Färbung verdankt) ist durch höhere Werte des $KMnO_4$-Verbrauches ausgedrückt. In den Podsolböden, denen das Schwarzwasser entstammt, erreicht das Grundwasser die Oberfläche, wie es die übermäßig nassen „bleached sands" der Caatingas anzeigen, und verhindert ein Eindringen von Luft in den Boden und damit Einsetzen von Oxydationsvorgängen.

In Gegenden im Amazonasgebiet mit jahreszeitlich bedingter Änderung der Höhe des Grundwasserspiegels, d.h. der Durchlüftung des Bodens, finden wir denn auch dementsprechend in der Regenzeit eine stärkere Ausprägung des Schwarzwassers (wo solches überhaupt vorhanden ist) als in der Trockenzeit[4]).

Instituto Agronômico do Norte, Belém-Pará, Brasilien.

Serviço Especial de Saúde Pública, Caixa postal 1814, Belo Horizonte (Minas Gerais), Brasilien.

Eingegangen am 10. August 1954. HARALD SIOLI.

[1]) RICHARDS, P. W.: The tropical Rain Forest: an Ecological Study. Cambridge 1952.

[2]) KOCH-GRÜNBERG, TH.: Zwei Jahre unter den Indianern. Reisen in Nordwest-Brasilien 1903/1905. Berlin 1909/1910.

[3]) SICLI, H.: Beiträge zur regionalen Limnologie des Amazonasgebietes. III. Über einige Gewässer des oberen Rio Negro-Gebietes. Arch. Hydrobiologie (im Druck).

[4]) SIOLI, H.: Beiträge zur regionalen Limnologie des Amazonasgebietes. II. Der Rio Arapiuns. Limnologische Untersuchung eines Gewässers des Tertiärgebietes, Serie der „Barreiras", des unteren Amazonas. Arch. Hydrobiologie (im Druck).

[5]) SIOLI, H.: Beiträge zur regionalen Limnologie des Amazonasgebietes. IV. Die Gewässer der „Zona Bragantina", östlich von Belém-Pará. (In Vorbereitung.)

[6]) SIOLI, H.: Bol. Técn. Inst. Agr. do Norte, Belém-Pará **17** (1949).

Modifikation der Diffusionskammer nach CONWAY.

Die Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Ammoniak, Harnstoff, Reststickstoff und anderen in Ammoniumsalze überführbaren Verbindungen in dem Diffusionsgefäß nach CONWAY bieten vor allem für Serienbestimmungen große Vorteile, da sie einfach und wenig kostspielig sind. Das Diffusionsgefäß ist eine mit einem Deckel gasdicht verschließbare Glaskammer, in der zwei Abteilungen durch eine niedrige Scheidewand voneinander getrennt sind[1]). Die in die eine Abteilung gegebene Ammoniumsalzlösung wird alkalisch gemacht; das freigesetzte Ammoniak diffundiert in die in der zweiten Abteilung vorgelegte Säure und kann dort z.B. durch Titration bestimmt werden.

Eine Fehlerquelle der Diffusionsmethode liegt in der Notwendigkeit, beim Zugeben von Alkali die Kammer zu öffnen, so daß Ammoniakverluste eintreten können. LEURQUIN und DELVILLE[2]) beschrieben 1950 eine Diffusionskammer, in der eine dritte Abteilung für das Alkali vorgesehen ist, die Alkalisierung der Ammoniumsalzlösung also bei geschlossenem Deckel erfolgt. Dieses modifizierte Diffusionsgefäß ist jedoch nicht mehr in einfacher Glasbläserarbeit herzustellen und daher ziemlich kostspielig, so daß gerade einer der wesentlichen Vorteile der Diffusionsmethode, die Preisgünstigkeit, entfällt. Ammoniakverluste lassen sich aber auch bei der ursprünglichen Form der Diffusionskammer vermeiden, wenn das Alkali mit einer feinen Pipette durch eine Bohrung im Deckel zugegeben wird. Diese Bohrung (von etwa 1 mm ⌀) wird am besten nahe dem Rande angebracht, und die Pipette so eingeführt, daß ihre Spitze die Seitenwand der Kammer von innen berührt. Sogleich nach dem Zugeben des Alkali wird die Bohrung durch ein Glasscheibchen mit Kitt abgedichtet.

Mit der beschriebenen Veränderung war die Diffusionsmethode bei zahlreichen vom Verfasser durchgeführten Harnstoffbestimmungen von absoluter Zuverlässigkeit. Eine Fehlergrenze von 1% ist unschwer zu erreichen.

Zoologisches Institut der Freien Universität Berlin.

Eingegangen am 3. September 1954. KLAUS URICH.

[1]) Abbildung und Maße in HOPPE-SEYLER-THIERFELDER: Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse. Berlin: Springer 1953. Bd. 5, S. 37.

[2]) LEURQUIN, J., u. J. P. DELVILLE: Experientia [Basel] **6**, 275 (1950).

Untersuchungen über die Biogenese der Phenylalkylamine des Bensenginsters (*Sarothamnus scoparius*).

In unseren ersten papierchromatographischen Untersuchungen über die Hydroxyphenylalkylamine des Bensenginsters[1]) konnten wir das Vorhandensein in der ausgewachsenen Pflanze von Tyrosin, Tyramin, Dioxyphenylalanin (Dopa), Hydroxytyramin, N-Methylhydroxytyramin und einer weiteren, nicht identifizierten diphenolischen Substanz feststellen. Es handelte sich nun darum, die Biogenese dieser Phenol- und Catecholabkömmlinge näher zu erforschen. Das Problem wurde von verschiedenen Seiten angegriffen. Unsere papierchromatographischen Untersuchungen über Extrakte von Samen und von künstlich kultivierten Keimen des Bensenginsters[2]) ergaben, daß die Samen reichliche Mengen gebundenes Tyrosin enthielten, was zu dem Schluß berechtigte, daß diese Aminosäure die Muttersubstanz der Hydroxyphenylalkylamine darstellt.

Die gegenwärtige Mitteilung beschäftigt sich mit dem Studium der in den Bensenginsterkeimen vorhandenen oxydierenden und decarboxylierenden Fermentsysteme, d.h. derjenigen Fermente, welche die Umwandlung des Tyrosins bzw. des Dioxyphenylalanins in die entsprechenden Amine zu katalysieren vermögen und die Oxydation der Monophenole zu Diphenolen. Aus einer solchen Untersuchung kann man hoffentlich einen partiellen Überblick über die Genese der Phenolabkömmlinge des Bensenginsters gewinnen.

Wie schon RAPER[3]) gefunden hat, ist im *Sarothamnus scoparius* ein Ferment (Tyrosinase) vorhanden, das ein zweites phenolisches Hydroxyl sowohl in Tyrosin wie in Tyramin, unter Bildung von Dioxyphenylalanin bzw. Dioxyphenyläthylamin, einzuführen vermag. Später haben WERLE und RAUB[4]) bei Zusatz von 1-Dopa zu Bensenginsterkeimen die Bildung von Hydroxytyramin beobachtet.

In unseren Versuchen wurden die Keime 20 bis 50 Tage nach der Aussaat auf Sandboden geerntet (durchschnittliche Länge 2,5 bis 5 cm), mit Quarzsand zu feinem Brei verrieben, dann mit den entsprechenden Versuchslösungen versetzt und 30 bis 36 Std im Thermostaten inkubiert. Jeder Ansatz enthielt 2 g Keimenbrei + 10 cm³ 0,01 M Lösung des zu untersuchenden Produktes. Nach beendeter Behandlung wurden die Flüssigkeiten mit 3 Vol Aceton versetzt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zu 2 cm³ eingeengt. Das angefertigte Material wurde nach der früher[1]) beschriebenen Methodik der chromatographischen Analyse unterzogen.

Es wurden folgende reine Substanzen verwendet: Tyrosin, Tyramin, Dopa, Hydroxytyramin, N-Methylhydroxytyramin, Hordenin, Candicin (p-Hydroxyphenyläthyltrimethylammoniumhydroxyd), p-Hydroxyphenyläthanolamin, p-Hydroxyphenyläthanolmethylamin, Phenylalanin, Tryptophan und Histidin. Als Kontrollen dienten: a) reine Substanzen in wäßriger Lösung, ohne Keimenbrei; b) Keimenbrei allein, mit destilliertem Wasser verdünnt; c) Versuchslösungen + vorher für 10 min gekochter Keimenbrei. Inkubation bei 35° für 36 Std.

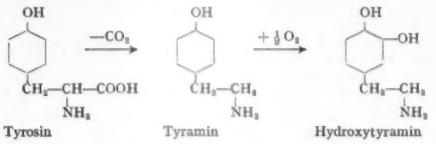
Ergebnisse. 1. Durch Inkubation von Tyrosinlösungen mit Keimenbrei erfolgt Tyraminbildung. Man kann berechnen, daß etwa 5% des vorhandenen Tyrosins in das entsprechende Amin decarboxyliert wird. Die Bildung von Dopa (Hydroxytyrosin) konnte dagegen chromatographisch nicht bewiesen werden.

2. Die Inkubation von Tyraminlösungen mit Keimenbrei bewirkt Hydroxytyraminbildung. Die Ausbeute beträgt ungefähr 2%. Gleich wie Tyramin werden auch N-Methyltyramin, Hordenin, Candicin, p-Hydroxyphenyläthanolamin und p-Hydroxyphenyläthanolmethylamin teilweise oxydiert, unter Bildung der entsprechenden Dioxyphenylderivate (Epinin, Hydroxyhordenin, Corynein, Noradrenalin und Adrenalin).

Für alle nun beschriebenen Umwandlungen ist die Anwesenheit frischen Keimenbreies unbedingt notwendig; gekochter Brei ist völlig unwirksam.

3. Durch Einwirkung frischen Keimenbreies auf 1-Dopa entstehen Hydroxytyramin und eine weitere, nicht näher bekannte diphenolische Substanz. Dieselbe Umwandlung kann jedoch auch nach Einwirkung gekochten Breies beobachtet werden und sogar nach 36stündigem Stehenlassen reiner Dopalösungen im Thermostaten. Der Verdacht, daß das Entstehen von Hydroxytyramin auf bakterielle Verunreinigung zurückzuführen ist, scheint dadurch berechtigt zu sein, daß es genügt, die Dopalösung mit einer Toluolschicht zu überdecken, um jede Bildung von Hydroxytyramin zu verhindern.

Die vorliegenden Untersuchungen beweisen, daß in den Keimen des Bensenginsters mindestens zwei Fermente vorhanden sind, welche die Phenolabkömmlinge der Pflanze zu verändern vermögen. Das erste Ferment decarboxyliert Tyrosin zu Tyramin, während eine solche Wirkung auf Dopa als nicht sicher betrachtet werden muß. Tryptophan wurde nie decarboxyliert, wohl aber, in einigen Versuchen, Histidin. Das zweite Ferment ist imstande, Tyramin und ähnliche Monophenylalkyl- und Monophenylalkanolamine in die entsprechenden Dioxyphenylderivate überzuführen. Eine Oxydation von Tyrosin in Dopa konnte dagegen in unseren Versuchen nicht beobachtet werden. Diese Feststellung macht es wahrscheinlich, daß Tyramin und nicht Dopa die unmittelbare Muttersubstanz des im Bensenginster vorhandenen Hydroxytyramins darstellt. Die Biogenese der letzten Substanz würde daher gemäß folgendem Schema verlaufen:



Für das Candicin sind wir Herrn Dr. G. Alles, Pasadena (USA.), zu großem Dank verpflichtet.

Pharmakologisches Institut der Universität Bari, Italien.

P. Correale und E. Cortese.

Eingegangen am 23. August 1954.

[1]) Correale, P., u. I. Cortese: Naturwiss. **40**, 57 (1953).
[2]) Correale, P., u. E. Cortese: Naturwiss. **41**, 139 (1954).
[3]) Raper, H.: Fermentforsch. **9**, 206 (1928).
[4]) Werle, E., u. A. Raub: Biochem. Z. **218**, 538 (1948).

Zur Struktur des Nucleolus[1]).

Der Nucleolus wird meist als ein aus amorpher Substanz (Proteinen, Aminosäuren, wechselnder Menge von Ribonucleinsäure und Lipoiden) bestehender Kernbestandteil beschrieben, der von chromatischen Randstrukturen, dem „nucleolus associated chromatin" [Caspersson[2])] umgeben ist.

1950 definierten Estable und Sotelo[3]) den Nucleolus als einen Feulgen-negativen Kernbestandteil, der aus zwei Anteilen besteht: 1. Aus der amorphen Substanz und 2. aus einem strukturierten fädigen Anteil, der bei geeigneten Objekten in der lebenden Zelle nachweisbar ist und sich mit verschiedenen Färbe- und Imprägnationsmethoden (unter anderem Silberimprägnation nach Estable oder Färbung mit Eisenpyrogallol nach Sotelo) nachweisen läßt. Sie erklären den fädigen Anteil für eine neue 5. Grundstruktur der Zelle und benennen ihn „Nucleolonema". 1951 wiesen Borysko und Bang[4]) elektronenmikroskopisch nach, daß Schnittpräparate des Nucleolus teilweise nur fädige Strukturen, teilweise nur amorphe Substanz und zuweilen beide Anteile enthalten. Die Autoren diskutieren die Möglichkeit der Umwandlung der Strukturen in amorphe Substanz oder umgekehrt. 1952 stellten Bernhard, Haguenau und Oberling[5]) in elektronenmikroskopischen Bildern analoge Strukturen dar; sie betonen, daß diese Feulgen-negativ seien. 1953 diskutieren Oberling[6]) und Oberling, Bernhard, Gautier und Haguenau[7]) die Möglichkeit einer extrachromosomalen Heridität, die an das in den fädigen Strukturen des Nucleolus lokalisierte somatische Genom gebunden wäre.

Wir konnten sowohl in lebenden Zellen als auch in gefärbten Präparaten verschiedener in der Gewebekultur gezüchteter Zellarten (Hühnchen, Maus, Ratte und Mensch) die von Estable und Sotelo festgestellte Zusammensetzung des Nucleolus aus zwei Anteilen bestätigen[8]).

1952 beschrieb Hughes[9]) das „Aufsplittern" der vorher dichten Nucleolen bei Zellen in der Gewebekultur unter der Einwirkung von Adenosin und einiger anderer Verbindungen. Wir konnten in lebenden Zellen beobachten, daß sich der dichte Nucleolus (s. Fig. 1) nach längerer Einwirkung dieser Substanzen zu langen fädigen Gebilden auflockert, an denen feine Tröpfchen von Nucleolarsubstanz haften (s. Fig. 4). Die fädigen Strukturen, die häufig zweispurig sind, lassen sich in diesem Zustand gut nach Feulgen anfärben (s. Fig. 6). Mit Methylgrün-Pyronin-Färbung erscheinen die fädigen Strukturen grün und die an ihnen haftenden Tröpfchen rosa (siehe Fig. 5), während sich der nicht aufgelockerte Nucleolus intensiv rosa anfärbt und nur vereinzelte grüne Randstrukturen erkennbar sind (s. Fig. 2). Färbt man jedoch mit Methylgrün allein oder nach Feulgen, so erscheint der dichte Nucleolus von feinen Pünktchen umrahmt, während die innerhalb dieser Umrahmung vorhandenen Strukturen meist so zart sind, daß eine fast homogen erscheinende Anfärbung besteht (s. Fig. 3).

Für den Erfolg der Feulgen-Färbung ist die Fixierungsmethode wichtig. Fixierung nach Serra oder Bouin ergab den beschriebenen Effekt, während bei Fixierung mit Ringer-Formol nur noch sehr blaß angefärbte Randstrukturen sichtbar sind und das Innere des Nucleolus leer erscheint.

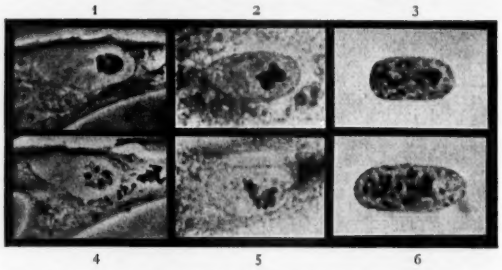


Fig. 1, 2 u. 3. Unbeeinflußte Zellen mesenchymaler Hühnchenfibroblasten in der Gewebekultur gezüchtet.

Fig. 4, 5 u. 6. Gleiche Zellen nach 20 bis 30 min dauernder Einwirkung von 2 Millimolar Adenosin.

1, 4: Lebende Zellen, Phasenkontrastaufnahme; 2, 5: Methylgrün-Pyronin-Färbung; 3, 6: Feulgen-Färbung.

Der Nucleolus bei den von uns untersuchten Zellen wäre also in Übereinstimmung mit Estable und Sotelo als ein aus zwei Anteilen bestehendes Gebilde zu definieren: nämlich aus 1. einem amorphen, mit Pyronin anfärbbaren Anteil und 2. einem strukturierten Anteil. Auf Grund der von uns nachgewiesenen Anfärbbarkeit mit Methylgrün oder nach Feulgen sehen wir — im Gegensatz zu Estable und Sotelo — diese Strukturen als Chromosomenanteile an.

Institut für Experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg, Voßstraße 3.

Renate Lettré und Wilhelmine Siebs.

Eingegangen am 25. August 1954.

[1]) Vorgesehen für einen Vortrag auf dem VIII. Internationalen Kongreß der Society for Cell Biology in Leiden (Holland) am 6. Sept. 1954.

[2]) Caspersson, T.: The relations between nucleic acids and protein synthesis. Symp. Soc. Exp. Biol. **10**, 127 (1947).
[3]) Estable, C., u. J. R. Sotelo: Inst. Invest. Cienc. Biol. Publ. Montevideo, Uruguay **1**, 105 (1951).
[4]) Borysko, E., u. F. B. Bang: Bull. Hopkins Hosp. **89**, 468 (1951).
[5]) Bernhard, W., F. Haguenau u. Ch. Oberling: Experientia [Basel] **8**, 58 (1952).
[6]) Oberling, Ch.: Fol. hered. et path. **2**, 313 (1953).
[7]) Oberling, Ch., W. Bernhard, A. Gautier u. F. Haguenau: Presse méd. **61**, 719 (1953).
[8]) Lettré, R., u. W. Siebs: Z. Krebsforsch. **60**, 19 (1954).
[9]) Hughes, A. F.: Exp. Cell Res. **3**, 108 (1952).

Spektroskopische Untersuchungen der Cytochrome bei Hefekulturen mit verschiedener Anzahl Nadi-positiver Zellen.

Bei einem untergärigen Stamm von Saccharomyces cerevisiae und bei einer atmenden Rhodotorula-Kultur haben wir in früheren Arbeiten gezeigt, daß in den einzelnen Zellen Grana mit Mitochondrienfunktion vorhanden sind, welche die für Mitochondrien typischen Farbreaktionen zeigen[1]),[2]). Dabei stellte sich heraus, daß die Zahl der auf die Indophenolblau-(Nadi-)Reaktion in vivo positiv reagierenden Zellen abhängig ist von der Konstitution der Hefestämme und der Sauerstoff-

versorgung der Zellen. Ferner war es möglich, experimentell nachzuweisen, daß durch Atmungsgifteinwirkung der Prozentsatz NADI-positiver Zellen herabgesetzt wird[3]), und zwar parallel mit der Atmungshemmung[4]). Als weiterer Weg zur Sicherung des Zusammenhangs zwischen zytochemischer Reaktion der Grana in vivo und zwischen dem Zustand und der Funktionsmöglichkeit des Cytochromsystems haben wir spektroskopische Untersuchungen der Cytochrome a, b und c vorgenommen.

Die spektroskopische Beobachtung im Handspektroskop erfolgte nach der Methode von WARBURG[7]) (15% Hefesuspension in M/15 KH_2PO_4-Puffer, Schichtdicke 2 cm). — Vergleichen wir nun die handspektroskopischen Beobachtungen von verschiedenen vorbehandelten Saccharomyces-Kulturen (Fig. 1),

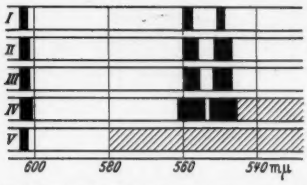


Fig. 1. Handspektroskopische Untersuchungen. *I* 15% Suspension Saccharomyces cerevisiae (untergärige Bierhefe), Würzekultur. 2% NADI-positive Hefezellen. *II* 15% Suspension Saccharomyces cerevisiae, Agarkultur. 40% positiv. *III* 15% Suspension Saccharomyces cerevisiae, Würzekultur, 16 Std O_2-Einleitung. 90% positiv. *IV* 5% Suspension Rhodotorula rubra, Normalkultur. 96% positiv. *V* 15% Suspension Rhodotorula rubra, „Mutanten"-Kultur. 20% positiv.

so fällt auf, daß bei Würzekulturen die Banden $a\alpha$ (603 mμ), $b\alpha$ (560 mμ) und $c\alpha$ (550 mμ) nur schwach vorhanden sind. Belüftet man diese Würzekulturen in Puffer und 10% Glukose 16 Std mit O_2, so ist die Intensität der $c\alpha$-Bande erheblich stärker; auch die Banden $a\alpha$ und $b\alpha$ sind intensiver geworden. Hält man die Hefen auf Agarkultur, so findet man im Spektroskop eine ähnliche Zunahme der Cytochrome wie durch die O_2-Belüftung.

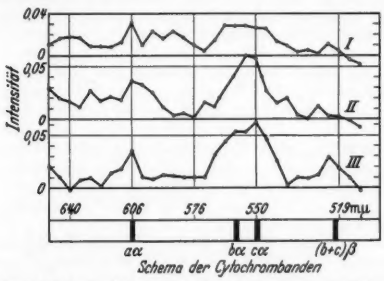


Fig. 2. Absorptionsspektren von Saccharomyces cerevisiae (untergärige Bierhefe). *I* Kultur aus flüssiger Bierwürze. *II* Agarkultur. *III* Kultur aus flüssigem Medium, 16 Std O_2 eingeleitet.

Die absolute Intensität der Banden ermittelten wir auf photoelektrischem Wege. Dabei wurde die Lichtabsorption einer O_2-durchströmten Hefesuspension mit einer N_2-durchströmten bei verschiedenen Wellenlängen (Zerlegung des Lichtes einer Xenon-Hochdrucklampe mit einem Doppelmonochromator) durch eine empfindliche Photozelle (Multiplier) verglichen. Aus dem Verhältnis der beiden gemessenen Größen ergibt sich die Intensität der Cytochrombanden. (Einzelheiten der Versuchsanordnung bei HAGEN unveröffentlicht.)

Wie Fig. 2 zeigt, werden unsere früheren Beobachtungen mit dem Handspektroskop durch diese genauere Methode bestätigt. Bei Saccharomyces cerevisiae sind alle Cytochrombanden vorhanden. Würzekulturen zeigen schwache Banden, durch die Agarkultur nimmt $a\alpha$ und $b\alpha$ kaum, $c\alpha$ dagegen erheblich zu. Nach O_2-Einleitung erhielten wir für die Cytochrome *a* und *c* etwa dieselben Werte wie nach Agarkultur; Cytochrom *b* nimmt bei der Belüftung ebenfalls zu.

Bei der stark atmenden und unter sämtlichen Sauerstoffbedingungen zu 92 bis 98% NADI-positiven Rhodotorula rubra wird bei Beobachtung einer 15%igen Suspension mit dem Handspektroskop fast der gesamte blaue und grüne Spektralbereich durch Pigmentfärbung verdeckt; nur zwischen 650 und 580 mμ sind überhaupt Spektralfarben zu sehen. Mit einer 5%igen Suspension gelingt die Betrachtung in dem Bereich von 540 mμ an aufwärts (Fig. 1). Wir konnten nun die Banden bei 603, 559 und 550 mμ sehr schön erkennen. — Nach Isolation der NADI-negativen Zellen dieser Rhodotorula-Kultur hatten wir negative Kulturen erhalten, bei welchen schon nach kurzer Zeit wieder positive Hefezellen auftraten[8]). Bei einer solchen Kultur mit etwa 20% positiven „rückmutierten" Rhodotorula-Hefen konnten wir bei einer 5%igen Suspension mit dem Handspektroskop keine Banden erkennen. Mit 15%iger Suspension sieht man ganz schwach die Bande $a\alpha$ bei 605 mμ; $b\alpha$ und $c\alpha$ sind durch das Pigment der Hefe verdeckt. Wir können deshalb über die Cytochrome *b* und *c* hier keinerlei Aussagen machen. Da diese Hefen außerdem noch bei den verschiedenen Suspensionen sehr schnell nach unten sinken und sich absetzen, waren die elektrischen Meßwerte ungenau. Die Werte entsprechen aber etwa den Beobachtungen mit dem Handspektroskop.

Vergleichen wir nun die mit NADI-Reaktion in vivo und spektroskopischen Methoden gewonnenen Ergebnisse an den beiden Hefestämmen, so zeigt sich, daß durch die Oxydasenfärbung bei der untergärigen Saccharomyces die Grana der einzelnen Hefezellen nur blaßblau gefärbt wurden, während bei den NADI-positiven Rhodotorula-Zellen unter sämtlichen Sauerstoffbedingungen eine tiefblaue Färbung eintrat. Entsprechend waren die Cytochrome der Saccharomyces-Kulturen sogar nach O_2-Belüftung in geringerer Intensität vorhanden als bei der Normalkultur unserer stets atmenden Rhodotorula rubra.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß zwischen der Anzahl NADI-positiver Zellen (vor allem auch der Farbintensität der mit Indophenolblau gefärbten Grana) und der Intensität der Cytochrombanden unter den geprüften Versuchsbedingungen eine enge Beziehung besteht.

Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Aus dem Forstbotanischen Institut der Universität Freiburg i. Br. und dem Heiligenberg-Institut.

E. BAUTZ und U. HAGEN.

Eingegangen am 4. August 1954.

[1]) BAUTZ, E., u. H. MARQUARDT: Naturwiss. **40**, 531 (1953).
[2]) BAUTZ, E., u. H. MARQUARDT: Naturwiss. **40**, 531 (1953).
[3]) MARQUARDT, H., u. E. BAUTZ: Naturwiss. **41**, 361 (1954).
[4]) SLONIMSKI, P.: Ann. Inst. Pasteur **76**, 610 (1949).
[5]) WARBURG, O., E. NAEGELEIN u. E. HAAS: Biochem. Z. **266**, 1 (1933).
[6]) KEILIN, D., u. E. HARTREE: Nature [London] **171**, 413 (1953).
[7]) WARBURG, O.: Schwermetalle als Wirkungsgruppe von Fermenten. Freiburg 1949.
[8]) BAUTZ, E., u. H. MARQUARDT: Naturwiss. **41**, 121 (1954).

Über die Funktion der Arachnoidealzellgranulationen und ihre Beziehung zur Blut-Liquor-Schranke.

Die funktionelle Bedeutung der zelligen Flecken und Knötchen der Meningen, der Arachnoidealzellgranulationen im Bereich des Duradurchtrittes von Hirn- und spinalen Nerven und der Zellkappen der PACCHIONIschen Granulationen ist noch wenig untersucht. Es ist nur bekannt, daß sie wie auch die Arachnoidealdeckzellen bei Abbauvorgängen im Gehirn Fettsubstanzen aufnehmen oder experimentell in den Subarachnoidealraum eingebrachte Farbstoffe speichern. Auf Grund dieser und bei Meningitis erhobener Befunde sieht ESSBACH[1]) in ihnen organoide Bildungen, die der Filtratresorption dienen. Die Arachnoidealzellgranulationen entwickeln sich aber auch unabhängig von Erkrankungen des ZNS und seiner Häute. Frühere Untersuchungen ergaben, daß beim Menschen eine gewisse Beziehung zwischen Zahl und Ausbreitung der Granulationen und durchgemachten Infekten, Infektionskrankheiten oder malignen Tumoren mit Zerfallsneigung besteht[2]),[3]). Ihre anatomische Lage im Grenzbereich zwischen wirksamer und nicht mehr wirksamer Blut-Hirn-Schranke sowie ihr retikulärer Bau wurden hervorgehoben. Diese Befunde ließen vermuten, daß die Arachnoidealzellgranulationen auch der Resorption und parenteralen Verdauung von abnormen Stoffwechselprodukten oder Toxinen dienen, die bei den verschiedensten Krankheiten im strömenden Blut oder der Körperlymphe kreisen. Diese Hypothese war experimentell zu unterbauen.

Vier Katzen wurden über mehrere Tage verteilte hohe Dosen einer 0,5%igen sterilen Trypanblaulösung intravenös oder subkutan injiziert. Gehirn und weiche Häute blieben den Untersuchungen anderer Autoren[4]),[5]),[6]) entsprechend ungefärbt. Plexus chorioideus und Hypophyse waren tiefblau. Die PACCHIONIschen Granulationen eines Tieres waren als feine

blaue Pünktchen sichtbar. Mikroskopisch waren dicht gelagerte, grobe, intrazelluläre Farbstoffkörnchen in den zelligen Flecken und Knötchen der Meningen aller Tiere, in Arachnoidealzellgranulationen am Duradurchtritt des N. trigeminus und in den Zellkappen der PACCHIONIschen Granulationen zu sehen. Bei exzessiver Farbstoffapplikation, die zu einer Durchbrechung der Blut-Liquor-Schranke (BLS) und einer geringfügigen Speicherung in Arachnoithelien des Subarachnoidealraumes geführt hatte, waren zusätzlich die Arachnoidealdeckzellen in ganzer Ausdehnung geschwollen und in wechselnder Stärke mit Farbstoffgranula beladen.

Die Experimente zeigen, daß die genannten Zellgruppen wie die Bindegewebszellen und Epithelien des Plexus chorioideus im besonderen Maße den saueren Farbstoff Trypanblau aufzunehmen vermögen. Die in den Plexus chorioideus lokalisierte „BLS" verhindert das Durchtreten des Farbstoffes in den Liquor am Ort der Liquorproduktion. Die Arachnoidealzellgranulationen hemmen die Diffusion des Farbstoffes aus dem Körperlymphe führenden Subduralraum bzw. seinen Übertritt aus den peripheren Hirn- und spinalen Nerven, in denen keine Schrankenfunktion besteht. Sie stellen gleichsam eine „periphere Liquor-Schranke" dar. Diese darf, wie schon BROMAN[6]) für die BLS betonte, nicht physikalisch-chemisch verstanden werden, da eine resorptive Leistung der Arachnoidealzellen und nicht eine selektive Permeabilität von Membranen vorliegt.

Eine ausführliche Mitteilung erfolgt an anderer Stelle.

Pathologisches Institut der Universität Erlangen.

G. VEITH und H. WAGNER.

Eingegangen am 27. August 1954.

[1]) ESSBACH, H.: Erg. Path. **36**, 185 (1943).
[2]) VEITH, G.: Arch. Psychiatr. u. Z. Neur. **182**, 400 (1949).
[3]) VEITH, G., u. W. PIETSCH: Beitr. path. Anat. **114**, 100 (1954).
[4]) GOLDMANN, E.: Vitalfärbung am Zentralnervensystem. Berlin 1913.
[5]) SPATZ, H.: Arch. f. Psychiatr. **101**, 267 (1933).
[6]) BROMAN, T.: Arch. f. Psychiatr. **112**, 309 (1940).

Verhalten der Nierenmitochondrien nach intravenöser Rohrzuckerinjektion bei Ratten.

ZINGG[1]) sowie TRAENCKNER[2]) haben Schwellungen der Nierenmitochondrien beschrieben, wenn Mäuse bzw. Ratten i.v. hypertonische Rohrzuckerlösung injiziert erhielten. Ob diese Schwellung einer Speicherung entspricht, muß sich durch Rohrzuckeranalysen in den Mitochondrien feststellen lassen.

Ausgewachsene Ratten beiderlei Geschlechts, die 16 Std gefastet hatten, erhielten i.v. 10 g Rohrzucker/kg Körper-Gew. in 50%iger Lösung. Die Tiere, die weiter fasteten, aber trinken konnten, wurden unter Entbluten getötet, die Nieren entnommen, gewogen und (alle Operationen in der Kälte) in 1,1%iger KCl-Lösung homogenisiert. Das Homogenat wurde 10 min bei 700 g zur Entfernung von Zelltrümmern zentrifugiert; der Überstand wurde 20 min bei 15000 g zur Gewinnung der Mitochondrien zentrifugiert; diese wurden einmal in frischer, 1,1%iger KCl-Lösung ausgewaschen. Es wurden so erhalten: Mitochondrien, deren Waschflüssigkeit und Mikrosomen + Zytoplasma. — Die Rohrzuckerbestimmung erfolgte mit dem von DERIAZ u. Mitarb.[3]) modifizierten, zur Fructosebestimmung angegebenen DISCHE-Reagens. Die Glucosebestimmung mit Perjodat gab infolge schwankender, oft hoher Leerwerte im Gewebe keine brauchbaren Resultate.

Fructose und Rohrzucker liefern in äquimolaren Mengen praktisch dieselbe Extinktion (Tabelle 1); die Reaktionsbedingungen reichen zur Hydrolyse des Rohrzuckers aus. Gewebsproben nichtinjizierter Tiere gaben in keinem Fall einen Leerwert. Proteingegenwart (Gewebshomogenat bzw. unverdünntes Serum mit Fructose- bzw. Rohrzucker-Testlösungen versetzt) ist ohne Einfluß auf den Reaktionsausfall. Mannit stört ebenfalls nicht.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Versuche über die Rohrzuckerverteilung nach i.v. Injektion zusammengestellt. Daraus errechnen sich die folgenden Quotienten für Mitochondrien: Mikrosomen + Zytoplasma: Tötung nach 1 Std = 1:21; 9 Std = 1:15; 18 Std = 1:15; 40 Std = 1:7. Mitochondrien haben also keine Speicherfunktion für Rohrzucker, da die Hauptmenge stets in Mikrosomen + Zytoplasma gefunden wird. Nach dem Verlauf der Quotienten in der Versuchszeit halten die Mitochondrien den einmal in ihnen vorhandenen Zucker stärker fest als die übrige Zelle. Die Berechnung der Rohrzuckerwerte auf den N-Gehalt der Zellfraktionen ändert nichts Grundsätzliches an den Befunden; man erhält die Quotienten Mitochondrien: Mikrosomen + Zytoplasma: Tötung nach 1 Std = 1:2,1; 9 Std = 1:1,6; 18 Std = 1:1,4; 40 Std = 1:1,3. Eher wäre noch zu diskutieren, ob nicht der Rohrzucker erst post mortem während der Aufarbeitung der Zellen in die Mitochondrien hineingelangt, wenn diese ihre vitalen Funktionen mehr und mehr einbüßen. In isotonischen und hypertonischen Mannitlösungen ist der Versuchsausfall derselbe, die Tonizität des Mediums der Mitochondriengewinnung ist also ohne Einfluß. Die Quotienten betragen für Mitochondriengewinnung: Mikrosomen + Zytoplasma: Tötung nach 1 Std = 1:18; 9 Std = 1:16; 18 Std = 1:10. Die Deutung der morphologischen Beobachtungen, daß in hypotonischem Medium präparierte Mitochondrien 8 bis 10 Std nach Zuckerinjektion schwellen, ist daher so möglich: Die Präparation des Nierengewebes für die phasenkontrast-mikroskopische Untersuchung geht mit Auswaschen des im Zytoplasma vorhandenen Rohrzuckers einher, während die Mitochondrien den in ihnen enthaltenen Zucker noch in gewissem Umfange festzuhalten vermögen. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines Konzentrationsgefälles Mitochondrien: Zytoplasma, das gerade umgekehrt verläuft wie in der lebenden Zelle. Die mikroskopisch beobachtete Schwellung ist als ein Sekundärprodukt aufzufassen. Bekanntlich verteilt sich ja Rohrzucker auch nur im extrazellulären Raum.

Unter Berücksichtigung der Versuchsdauer ergeben sich die folgenden Quotienten Nierengewicht: Tiergewicht: Insgesamt 1:146; nach 1 Std = 1:137; 9 Std = 1:146; 18 Std = 1:154; 40 Std = 1:160. Während das Nierengewicht rund 0,75% des Tiergewichtes ausmacht, fand sich in den analysierten Zellfraktionen nur 0,1% der gegebenen Zuckermenge (Tabelle 2). Ein Nierengewicht von rund 2 g entspricht rund 1 g Mikrosomen + Zytoplasma[4]), in denen 2,7 mg Rohrzucker gefunden wurden. Die Rohrzuckerkonzentration erreicht damit im Zytoplasma rund 0,27%, einen Betrag, der sicher für die Stoffwechselvorgänge (z. B. Glykolyse) nicht gleichgültig ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit.

Physiologisch-Chemisches Institut der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz.

G. SIEBERT, K. TRAENCKNER und K. LANG.

Eingegangen am 24. August 1954.

Tabelle 1. *Intensität der Diphenylamin-Farbreaktion mit Fructose und Rohrzucker.*

γ Fructose	Extinktion	γ Rohrzucker	Extinktion
50	0,230	95	0,235
100	0,460	190	0,475
200	0,925	380	0,940

Tabelle 2. *Stickstoff- und Rohrzuckergehalt in Zellfraktionen der Rattenniere nach i.v. Injektion* (γ Substanz je Zellfraktion aus 1 Paar Rattennieren; Zahl der Versuche in Klammern).

Tötung nach Injektion in Std	Nierengewicht in g	Mikrosomen + Zytoplasma		Mitochondrien		Waschflüssigkeit der Mitochondrien γ Rohrzucker
		Rohrzucker in γ	Gesamt-N in mg	Rohrzucker in γ	Gesamt-N in mg	
1 (14)	2,01	2700±640	12,72±1,9	128±22	1,31±0,27	54±10
9 (10)	1,79	1390±290	10,95±2,1	93±22	1,18±0,15	42±15
18 (8)	1,46	660±365	12,25±2,3	43±19	1,18±0,27	22±16
40 (8)	1,68	102± 38	11,30±4,3	15±10	1,25±0,35	4±0,3

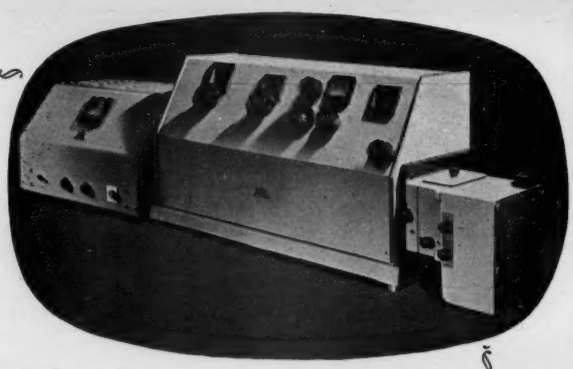
[1]) ZINGG, W.: Schweiz. Z. allg. Path. **16**, 1 (1951). — ZINGG, W., u. H. U. ZOLLINGER: Mikroskopie [Wien] **6**, 72 (1951).
[2]) TRAENCKNER, K.: Frankf. Z. Path. **65**, 80 (1954). — Z. exper. Med. **123**, 101 (1954); dort weitere Literatur.
[3]) DERIAZ, R. E., M. STACEY, E. G. TEECE u. L. F. WIGGINS: J. Chem. Soc. [London] **1949**, 1222.
[4]) LANG, K., u. G. SIEBERT: Die chemischen Leistungen der morphologischen Zellelemente. In FLASCHENTRÄGER-LEHNARTZ, Bd. 2/1, S. 1064—1156. 1954.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35 Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

SP.500

SPEKTRALPHOTOMETER

2,000Å — 10,000Å



BESITZT als erstes handelsübliches und serienmässig hergestelltes Spektralphotometer den ausgedehnten Arbeitsbereich im Spektralgebiet von 10000 Å bis wenigstens 2000 Å und ist bisher unerreicht bei der schnellen qualitativen und quantitativen chemischen Analyse in Anwendung photometrischer Methoden. Das aussergewöhnlich hohe Auflösungsvermögen des Quarzmonochromators (besser als 2 Å im UV) ermöglicht eine genaue Bestimmung feinster Absorptionsbänder, wie sie beispielsweise an hochmolekularen Stoffen auftreten. Dadurch wird das UNICAM Spektralphotometer Type SP.500 ein äusserst wertvolles Instrument im Rahmen der industriellen und wissenschaftlichen Forschung.

Seine besonderen Merkmale sind:

HÖCHSTE PRÄZISIONSARBEIT BEI ROBUSTER KONSTRUKTION

HÖCHSTE STABILITÄT BEI DER DUNKELSTROM-UND MESSANZEIGE

ERSTKLASSIGE REPRODUZIERBARKEIT

Diese hohen Eigenschaften machen das SP.500 zu einem zuverlässigen Instrument, das selbst ungeübtem Personal keine Bedienungsschwierigkeiten bietet.

UNICAM

UNICAM INSTRUMENTS LTD · ARBURY WORKS · CAMBRIDGE · ENGLAND

Fordern Sie alle weiteren Einzelheiten sowie die Anschriften unserer Vertreter in Deutschland an

Distributor für Deutschland :— Joberg Ltd., Balfour House, 119-125 Finsbury Pavement, London, E.C.2. England

G.5

Iso-Debyeflex der neue

Röntgenapparat mit kontinuierlich konstanter Gleichspannung für Feinstruktur-Untersuchungen

II in Verbindung mit Interferenz-Goniometer und Zählrohrgerät mit Universal-Registriergerät

Rich. Seifert & Co. · Hamburg 13

R ö n t g e n w e r k

AMBERLITE DOWEX

Ionenaustauschharze

alle Sorten ab Lager oder kurzfristig lieferbar

SERVA-Entwicklungslabor OHG

Heidelberg · Kleinschmidtstr. 19

Stenocord

das zeitgemäße Diktiergerät

ist die durchdacht konstruierte, präzis und zuverlässig arbeitende leicht transportable Büromaschine

- kleines Format, 285 x 215 x 85 mm
- leicht, ca. 3,5 kg
- einfache Bedienung
- kein Tonträger-Rücklauf
- wirtschaftlicher Betrieb
- löschbare Manschette
- günstiger Preis: DM 598.— (betriebsbereit)

Willy Müller-U-CO-KG

MÜNCHEN 2 · SOPHIENSTRASSE 2 · TELEPHON 55365/66

Modern Methods of Plant Analysis

Edited by K. Paech, Tübingen and M. V. Tracey, Rothamsted, Great Britain. In 4 Volumes.

Moderne Methoden der Pflanzenanalyse

Herausgegeben von K. Paech, Tübingen und M. V. Tracey, Rothamsted, Great Britain. In 4 Bänden. Jeder Band ist einzeln käuflich.

Im Oktober 1954 wird erscheinen:

Zweiter Band:

Bearbeitet von S. A. Barker, D. J. Bell, A. A. Benson, G. Dangschat, W. Franke, L. J. Haynes, F. A. Henglein, E. L. Hirst, M. A. Jermyn, J. K. N. Jones, M. L. Meara, D. F. Meigh, S. L. Ranson, R. Scarisbrick, M. V. Tracey, A. R. Trim, W. J. Whelan, J. Wolf. Mit 48 Abbildungen.
Etwa 650 Seiten Gr.-8°. 1954.

Vorbestellpreis gültig bis zum Erscheinen Ganzleinen DM 88.—
Endgültiger Ladenpreis nach Erscheinen Ganzleinen DM 110.—

Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes gilt der Vorbestellpreis auch nach Erscheinen des zweiten Bandes weiter als Subskriptionspreis.

Inhaltsübersicht: Mono- and Oligosaccharides and Acidic Monosaccharide Derivatives. By D. J. Bell, Edinburgh, Great Britain. — Acyclic Sugar Alcohols. By S. A. Barker, Birmingham, Great Britain. — Inosite und verwandte Naturstoffe. Von G. Dangschat, Berlin-Frohnau. — Ascorbinsäure. Von W. Franke, Heidelberg. — Phosphorylated Sugars. By A. A. Benson, Berkeley, USA. — Starch, Glycogen, Fructosans and Similar Polysaccharides. By W. J. Whelan, Bangor, Great Britain. — Cellulose and Hemicelluloses. By M. A. Jermyn, Melbourne, Australia. — Pektine. Von F. A. Henglein, Karlsruhe. — Chitin. By M. V. Tracey, Rothamsted, Great Britain. — The Analysis of Plant Gums and Mucilages. By E. L. Hirst, Edinburgh, Great Britain, and J. K. N. Jones, Kingston, Canada. — Glycosides as a General Group. By A. R. Trim, Trumpington, Great Britain. — Fats and Other Lipids. By M. L. Meara, Liverpool, Great Britain. — Volatile Alcohols, Aldehydes, Ketones and Esters. By D. F. Meigh, Maidstone, Great Britain. — Volatile Acids. By R. Scarisbrick, London, Great Britain. — Nichtflüchtige Mono-, Di- und Tricarbonsäuren. (Unter Ausschluß chromatographischer Methoden.) Von J. Wolf, Karlsruhe. — Non Volatile Mono-, Di- and Tricarboxylic Acids. (Chromatographic and Ion Exchange Methods.) By S. L. Ranson, Newcastle-upon-Tyne, Great Britain. — Lactones. By L. J. Haynes, Edinburgh, Great Britain.

Die weiteren Bände werden behandeln:

Erster Band: Allgemeine Maßnahmen und Bestimmungen bei der Aufarbeitung von Pflanzenmaterial. Von K. Paech, Tübingen. — General Methods for Separation: a) Making and Handling Extracts. By N. W. Pirie, Rothamsted, Great Britain. — b) Electrical. — Transport Methods. By R. L. M. Synge, Bucksburn, Great Britain. — Papierchromatographie. Von H. Hellmann, Tübingen. — Multiplikative Verteilung. Von E. Hecker, Tübingen. — Säulentrennung. Von G. Braunitzer, Tübingen. — Colorimetric Methods (incl. UV Absorption, Infrared Spectra, Fluorescence Spectra. By J. Glover, Liverpool, Great Britain. — Principles of Biological Assay. By M. J. R. Healy, Rothamsted, Great Britain. — Methods Involving Labelled Atoms. By J. Glover, Liverpool, Great Britain. — Estimation of pH Values. (Living Tissues and Saps.) By J. Small, Belfast, Great Britain. — Redoxpotentials. By R. Hill, Cambridge, Great Britain. — Gasometric Analysis in Plant Investigation. (Warburg, van Slyke, Microdiffusion Methods and Ethylene.) By R. H. Kenten, Rothamsted, Great Britain. — Cytochemical Methods. By F. R. Whatley, Berkeley, USA. — Mineral Components and Ash Analysis. By E. C. Humphries, Rothamsted, Great Britain.

Dritter Band: Die niederen Terpene (Ätherische Öle und Harze allgemein). Von O. Moritz, Kiel. — Pyrethrins and Allied Compounds. By R. F. Phipers, Berkhamsted, Great Britain. — Triterpene und Saponine. Von M. Steiner und H. Holtzem, Bonn. — Steroide. Von A. Stoll, Basel. — Carotenoids. By T. W. Goodwin, Liverpool, Great Britain. — The Determination of Rubber and Gutta in Plants. By H. M. Benedict, Stanford, USA. — Ein- und zweikernige Chinone. Von O. Hoffmann-Ostenhof, Wien. — Natural Tropolones. By H. Erdtman, Stockholm, Schweden. — Other Simple Benzene Derivates. By D. D. Clarke and F. F. Nord, New York. — Natural Phenylpropane Derivatives. By G. de Stevens and F. F. Nord, New York. — Lignans. By H. Erdtman, Stockholm, Schweden. — Anthraglykoside und Dianthrone. Von W. Schmid, Tübingen. — Anthocyanins, Chalcones, Aurones, Flavones and Related Water-Soluble Plant Pigments. By T. A. Geissman, Los Angeles, USA. — Natürliche Gerbstoffe. Von Otto Th. Schmidt, Heidelberg. — Lignin. Von K. Freudenberg, Heidelberg. — Growth Substances in Higher Plants. By P. Larsen, Bergen, Norwegen. — Antibiotics. By F. A. Skinner, Rothamsted, Great Britain.

Vierter Band: Proteins. By N. W. Pirie, Rothamsted, Great Britain. — Seed Proteins. By J. C. Pace, St. Albans, Great Britain. — Methods of Determining the Nutritive Value of Proteins. By J. Duckworth, Bucksburn, Great Britain. — Peptides (Bound Amino Acids) and Free Amino Acids. By R. L. M. Synge, Bucksburn, Great Britain. — Urea and Ureides. By M. V. Tracey, Rothamsted, Great Britain. — Chlorophylls. By J. H. C. Smith, Stanford, USA. — Haematin Compounds. By E. F. Hartree, Cambridge, Great Britain. — Nucleic Acids, Their Components and Related Compounds. By R. Markham, Cambridge, Great Britain. — Adenosine Diphosphate, Adenosine Triphosphate. By H. G. Albaum, Brooklyn, N.Y., USA. — Codehydrasen I und II (Diphospho-pyridin-nucleotid und Triphospho-pyridin-nucleotid). Von K. Hasse, Karlsruhe. — Thiamine and Its Derivatives. By Sir R. A. Peters and J. R. P. O'Brien, Oxford, Great Britain. — The Alkaloids. By B. T. Cromwell, Hull, Great Britain. — Einfache Amine (außer Alkaloiden). Betaine, Cholin. Von E. Werle, München. — Riboflavin, Folic Acid and Biotin. By F. M. Strong, Madison, USA. — Blausäure-Verbindungen. Von P. Seifert, Heidelberg. — Melanins. By M. Thomas, Newcastle-upon-Tyne, Great Britain. — Senföle, Lauchöle und andere schwefelhaltige Pflanzenstoffe. Von A. Stoll und E. Jucker, Basel. Jeder Band enthält ein Sachverzeichnis.

Es ist beabsichtigt, in Zukunft durch Herausgabe von Ergänzungsbänden die Fortschritte in der Pflanzenanalyse von Zeit zu Zeit gesammelt zugänglich zu machen, so daß das vorliegende Werk die Grundlage eines immer dem Stand der Zeit entsprechenden Handbuches für das Laboratorium bleibt.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Kronen-Verlages, Hamburg, bei.